JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ZWEIUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1881.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ZWEIUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1881.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

23036

GENERAL LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 24.

MIT ZWEI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1881.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des vierundzwanzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(10. Juni 1881.)

Seite

F. Fittica: Ueber zwei neue Nitrophenole 1

F. Stöckly: Zur Kenntniss der Fäulnissprodukte des Gehirns 17

W. Fr. Gintl: Chemische Untersuchung der Ambrosiusbrunnquelle zu Marienbad in Böhmen 25

M. Schmöger: Ueber Isoäpfelsäure 38

E. Drechsel: Notizen. 1) Ueber krystallisirtes Guanin. 2) Eine Modification der Pettenkofer'schen Reaction auf Gallensäuren. 3) Ueber Calomel 44

Blumenlese modern-chemischer Aussprüche (mitgetheilt von H. Kolbe) 46

Zweites Heft.

(22. Juni 1881.)

N. Menschutkin: Versuch einer Bestimmung des Reactionswerthes der Componenten der Alkohole und Säuren . 49

O. T. Christensen: Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen. III. Xanthochromverbindungen . . . 74

Blumenlese modern-chemischer Aussprüche (mitgetheilt von H. Kolbe) 92

Drittes und viertes Heft.

(27. Juli 1881.)

Seite

A. Goldberg: Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohole 97

W. Schmid: Zur Kenntniss des Urethans 120

M. Wittenberg: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Citronensäure und Resorcin 125

O. Pettersson: Methoden und Untersuchungen der physikalischen Chemie. Abschnitt I bis V 129

H. Schulze: Darstellung von Sulfurylchlorid (ein Beitrag zur Lehre von der Katalyse) 168

Blumenlese modern-chemischer Aussprüche (mitgetheilt von H. Kolbe) 184

Fünftes Heft.

(18. August 1881.)

H. Reinhardt und R. Ihle: Ein neues Verfahren der elektrolytischen Bestimmung des Zinks 193

H. Ritthausen: Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg.

I. Ueber Vicin und eine zweite stickstoffreiche Substanz der Wickensamen, Convicin 202

II. Ueber die Einwirkung von Salzlösungen auf Conglutin und Legumin 221

Th. Curtius: Ein Beitrag zur Kenntniss der in der Wackenroder'schen Lösung enthaltenen Polythionsäure . . . 225

Derselbe: Ueber die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber (vorläuf. Mittheilung) 239

A. Weddige: Ueber Aethylenäther des Phenols und der Nitrophenole 241

Sechstes und siebentes Heft.

(26. September 1881.)

H. Ritthausen: Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg.

III. Ueber die Eiweisskörper der Oelsamen (Haselnüsse, Wallnüsse, Candlnuts, Rettigsamen) 257

Seite

IV. Ueber Verbreitung der Myronsäure in den Samen von Brassica napus und rapa 273

T. Reibstein: Ueber die Komensäure 276

O. Pettersson: Methoden und Untersuchungen der physikalischen Chemie.

IV. Thermische und volumetrische Untersuchung des Ameisensäure- und Essigsäurehydrats 293

E. Parcus: Ueber einige neue Gehirnstoffe 310

Blumenlese modern-chemischer Aussprüche (mitgetheilt von H. Kolbe) 340

Achtes und neuntes Heft.

(1. November 1881.)

O. Prinz: Zur Kenntniss der Opiansäure 353

H. Kolbe: Meine Betheiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie IV. (Schluss) 374

R. Schmitt und M. Andresen: Trichlorchinonchlorimid und seine Umsetzungen 426

R. Schmitt: Apparat zum Auffangen und Messen von Gasen, speciell von Stickstoff bei dessen directer Bestimmung 444

E. Grimaux: Umwandlung des Morphins in Codeïu und analoge Verbindungen 448

Zehntes und elftes Heft.

(28. November 1881.)

C. Böhmer: Beitrag zur Kenntniss der Diazophenole . . 449

R. Möhlau und P. Oehmichen: Ueber Dibrom- und Tribrom-Orthoamidophenetol und einige Derivate derselben 476

W. Ostwald: Chemische Affinitätsbestimmungen; fünfte Abhandlung 486

M. Nencki und N. Sieber: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers und der Harnsäure durch Alkalien bei der Bruttemperatur 498

Seite

Mittheilungen aus dem landwirthschaftlich-physiologischen Institut der Universität Leipzig.

I. F. Stohmann: Ueber die quantitative Bestimmung von freien Säuren in pflanzlichen und thierischen Fetten 506

II. C. v. Rechenberg: Ueber den Gehalt der thierischen und pflanzlichen Fette an freien Fettsäuren 512

Blumenlese modern-chemischer Aussprüche (mitgetheilt von H. Kolbe) 520

Register 529

Berichtigungen 536

Ueber zwei neue Mononitrophenole;

von

F. Fittica.

Nachdem ich in einer früheren[1]) Abhandlung gezeigt habe, dass die Consequenzen der Kekulé'schen Benzolhypothese, nach welcher sich vom Benzol nur drei isomere Diderivate ableiten lassen, thatsächlich unrichtig sind, und zwar durch den Nachweis der Existenz von fünf neuen Mononitrobenzoësäuren, neben den drei bekannten, der Ortho-, Meta- und Paranitrobenzoësäure, habe ich in der Folge versucht, auch bei anderen Benzolkörpern neue Diderivate darzustellen und mich zu dem Ende mit den Nitrophenolen beschäftigt.

Die folgenden Untersuchungen haben ergeben, dass neben den bekannten drei Mononitrophenolen zwei isomere Körper derselben Zusammensetzung existiren, wodurch von Neuem die Unhaltbarkeit der Benzolhypothese, wenigstens in ihren Folgerungen, deutlich hervortritt. Den Angaben der vorläufigen Mittheilungen[2]) wurde von S. Natanson[3]) und A. Claus[4]) (als Anhängern der Benzolhypothese) widersprochen, von Ersterem in experimenteller, von Letzterem nur in polemischer Weise. In der Folge habe ich mich deshalb auf Grund der Arbeiten des Ersteren veranlasst gesehen,

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 184.

[2]) Berichte der Naturforscherversammlung in Baden-Baden 1879. Ber. Berl. chem. Ges. 1880, S. 711, 1535.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 1880, S. 415.

[4]) Das. S. 895.

wiederholt die Richtigkeit meiner Resultate zu prüfen, war aber nicht nur dadurch in der Lage, bei meinen früheren Ansichten beharren zu können, sondern auch im Stande, neues Material zur Stütze derselben herbeizuschaffen. Mit Unrecht wird daher Claus bei seiner Behauptung stehen bleiben können, dass für ihn die Frage der vermeintlichen neuen Benzolderivate erledigt sei; zumal, wie aus der sachlichen Durchführung meiner Arbeit genügend erhellen wird, auf die völlige Reindarstellung der Körper das grösste Gewicht gelegt wurde.

Es liegt mir fern, durch meine Untersuchungen Beweise gegen die Anschauung der ringförmigen Anordnung der Kohlenstoffatome im Benzol erbringen zu wollen, denn dafür reichen dieselben nicht aus. Auch berührt die Frage nach der inneren Anordnung der Atome im Benzolmoleküle[1]) meiner Ansicht nach diejenige über die möglichen Diderivate zunächst nicht, da jene Annahme durchaus nicht bewiesen werden kann, sondern dieselbe eine Hypothese für sich ist, wonach die gleichartige örtliche Lage der Atome im Molekül für die Anziehung derselben von einer solchen Bedeutung wäre, wie die Benzolhypothese es annimmt. Allein es gilt diese Annahme nichtsdestoweniger als die wichtigste Folgerung der Hypothese, ohne dass jedoch für dieselbe andere Gründe, als die an sich zweifelhaften der räumlichen Anschauung erbracht wären. Wenn wir auch unseren heutigen Erfahrungen gemäss annehmen dürfen, dass die Anordnung der Atome oder Atomgruppen (Radicale) innerhalb des Moleküls für seine chemischen und physikalischen Eigenschaften von fundamentaler Bedeutung sind, so folgt daraus noch nicht, dass eine gleichartige örtliche Lage gleicher Atome in einem ringförmigen Molekül die gleichen Eigenschaften oder die verschiedene relative Stellung derselben zu einander verschiedene Eigenschaften der betreffenden Körper bedingt. Und neben unserer, im Uebrigen sehr geringen, Kenntniss über den inneren Zustand des Moleküls wird diese Hypothese

[1]) Vgl., die thermochemischen Untersuchungen von Thomsen, dies. Journ. [2] **23**, 157.

durch keine allgemeinen physikalischen oder philosophischen Gründe gestützt.

Es liegt in der Natur einer Hypothese, dass sie fallen muss, sobald auch nur eine einzige Thatsache ihr nicht untergeordnet werden kann. Wenn aber mehrere Thatsachen zusammentreffen, die ihr entgegen stehen, so dürften damit auch Diejenigen in ihren Anschauungen wankend gemacht werden, welche die Hypothese ohne zureichenden Grund zu einer Theorie erhoben haben. Andere indess, welche den von mir festgestellten Thatsachen als solchen keinen Werth beimessen, werden selbst durch die wichtigsten nicht überzeugt werden.

Isomere Nitrophenole.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol sind bereits vor geraumer Zeit[1]) zwei isomere Mononitroderivate desselben dargestellt worden, von denen das eine sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen liess und in Folge dessen als flüchtiges Nitrophenol, das andere als nicht flüchtiges Nitrophenol bezeichnet wurde. Jenes[2]) stellte sich im Sinne der Benzolhypothese als ein Orthoderivat, dieses[3]) als ein Paraderivat heraus, und gelang es später, auf Umwegen noch ein drittes, das Metanitrophenol[4]), darzustellen. Der Schmelzpunkt des Orthonitrophenols wurde anfänglich zu 40°, später[5]) zu 44,8° angegeben, während man denjenigen des Paranitrophenols anfangs zu 111° und später[6]) zu 114° ermittelte. Das Metanitrophenol zeigt nach Bantlin[7]) den Schmelzpunkt 95° bis 96° und den Siedepunkt 194° unter 70 Mm. Druck. Goldstein[8]) machte zudem die Be-

[1]) Jahresber. d. Chem. 1857, S. 452 u. 454; 1858, S. 407.
[2]) Das. 1874, S. 362; 1875, S. 355.
[3]) Daselbst.
[4]) Das. 1874, S. 465; 1878, S. 545, 547.
[5]) Das. 1876, S. 383.
[6]) Das. 1874, S. 362, 466.
[7]) Das. 1874, S. 465; 1878, S. 546.
[8]) Das. 1878, S. 545.

obachtung, dass bei der Behandlung des Phenols mit Salpetersäure sich in niederer Temperatur reichlicher die Para-, in höherer Temperatur die Orthoverbindung bildet.

Nach den bei den Nitrobenzoësäuren[1]) gemachten Erfahrungen schien es mir wichtig, die Einwirkung von Salpeteräther auf das Phenol zu studiren, behufs Erlangung neuer isomerer Nitroderivate desselben, und habe ich zu dem Ende anfänglich in analoger Weise wie dort Aethylnitrat in Verdünnung mit Aether auf Phenol bei Gegenwart von Schwefelsäure wirken lassen. Ich erfuhr dabei sehr bald, dass concentrirte Schwefelsäure nicht vortheilhaft zu verwenden sei, sowie, dass allemal, wenn selbst mit der etwas verdünnten Säure die Reactionsmasse längere Zeit in Berührung blieb, statt der sonst erhaltenen neuen Isomeren Ortho- und Paranitrophenol sich ausschliesslich bildeten. Natanson[2]), welcher diese Beobachtung nicht kannte, hat offenbar in Folge der Vernachlässigung der betreffenden Vorsichtsmaassregeln die den meinigen widersprechenden Resultate erhalten. Auch hat er den von mir zur Verdünnung benutzten Aether nicht verwendet, und, anstatt das Rohprodukt mit Wasser zu waschen, die offenbar Schwefelsäure enthaltende oberste Schicht des Reactionsproduktes direct ohne Waschung der Destillation unterworfen. Es ist jedenfalls für die Reinigung organischer Körper nicht gleichgültig, ob man eine Schwefelsäure enthaltende Masse oder eine von jeder Spur anorganischer Substanz befreite zur Destillation bringt.

Folgende Vorschrift habe ich mindestens zwanzig Male wiederholt, indess stets nur eine kleine Menge von einem neuen Nitrophenol erhalten, welches ich in der vorläufigen Mittheilung als viertes Mononitrophenol bezeichnete. Später fand ich eine vortheilhaftere Darstellungsmethode auf, nach welcher es mir gelang, grössere Mengen des neuen Körpers zu bereiten und seine Derivate zu untersuchen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 184.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1880, S. 415.

Viertes Mononitrophenol.

Lässt man ein Gemenge von 25 Grm. Phenol, 25 Grm. Aethylnitrat und 25 Grm. Aether langsam eintropfen in eine auf 50° abgekühlte Mischung von 80 Grm. Wasser und 160 Grm. conc. Schwefelsäure und sorgt dafür, dass während der nun sich vollziehenden Reaction die Temperatur der Masse nicht unter 45° sinkt, sowie nicht über 50° bis 52° steigt, so besteht das Produkt aus einem Gemenge von Ortho-, Para- und dem neuen Nitrophenol, welches letztere in Verbindung mit Phenol sich befindet. Dieses Nitrophenol-Phenol des vierten Nitrophenols ist, wie die früher beschriebenen Benzoënitro- und Benzoëamidobenzoësäuren[1]), eine Molekülverbindung nach festen Verhältnissen, welche in folgender Weise rein dargestellt, beziehungsweise vom Ortho- und dem wenigen Paranitrophenol getrennt werden kann. Man giesst das Rohprodukt nach Vollendung der Reaction, aber ohne dass man hinterdrein noch das Ganze in die Wärme stellt[2]), in Wasser, wäscht mit diesem und destillirt sodann mit Wasserdampf, wodurch in der Vorlage nach zunächst übergehendem und entferntem Aether neben einem festen Körper eine wässrige Flüssigkeit sich ansammelt. Jener besteht aus Orthonitrophenol, während diese die neue Verbindung neben überschüssigem Phenol enthält. Um letzteres davon zu befreien, zieht man die Flüssigkeit mit Aether aus, verdunstet diesen sodann und rectificirt das hinterbleibende Oel bis zum Siedepunkt 191° bis 193°. Der so erhaltene Körper ist reines Nitrophenol-Phenol, $[C_6H_4(NO_2)OH.C_6H_5OH]$, des vierten Mononitrophenols; er bildet eine gelbbräunliche Flüssigkeit von schwachem Geruch, welche in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwierig löslich ist. Bei der Analyse ergab diese Verbindung folgende Zahlen:

I. 0,2219 Grm. gaben 61,69 % C und 5,23 % H.
II. 0,2944 Grm. gaben 61,60 % C und 5,03 % H.

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 219.
[2]) Vgl. Natanson, Ber. Berl. chem. Ges. 1880, S. 415.

Die Berechnung für $C_6H_4<^{OH}_{NO_2}.C_6H_5OH$ ergiebt: C = 61,80 % und H = 4,72 %.

Dieses Nitrophenol-Phenol liefert bei der Behandlung mit gewöhnlicher Natronlauge im geringen Ueberschuss eine völlig rothbraune Lösung, aus welcher sich durch Zersetzen mittelst Chlorwasserstoff zunächst ein bräunlich-gelbes Oel ausscheidet, das nur schwierig zum Erstarren zu bringen ist. Bei Sommertemperatur setzen sich häufig erst nach wochenlangem Stehen einige Krystalle ab, welche sich nur sehr langsam vermehren, und hielt ich aus diesem Grunde anfangs dafür, dass dieses Oel das reine vierte Mononitrophenol sei, beziehungsweise dass letzteres bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit darstelle. Im Verlauf meiner Untersuchungen wurde ich indess belehrt, dass dasselbe zwar bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, indess schon durch Handwärme zum Schmelzen gebracht werden kann. Allerdings zeigt es die Eigenschaft, sehr langsam zu krystallisiren, wenn es als Oel aus seiner Verbindung mit Phenol abgeschieden ist. In letzterem Zustande ergab es bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3478 Grm. lieferten 52,18 % C und 4,14 % H. (Berechnung für $C_6H_4<^{OH}_{NO_2}$: C = 51,79 %; H = 3,59 %).

Erst dann, als es mir gelang, grössere Mengen des neuen Körpers nach einer etwas modificirten Methode darzustellen, habe ich seine Fähigkeit zu krystallisiren erkannt, und auch seinen Siedepunkt bestimmen können. Diese Methode wurde erst nach wochenlangen vergeblichen Versuchen aufgefunden; Versuche, die allesammt bewiesen, dass der Körper nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen und anderer Reactionsbedingungen entsteht. Die Vorschrift zur Bereitung desselben ist die folgende, welche sich auf die synthetische Erzeugung des Salpeteräthers in der Reactionsmasse selbst gründet.

Zu dem Ende wurden 10 Grm. Alkohol, 10 Grm. Phenol, 10 Grm. Aether und 8 Grm. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. gemischt und nun zweckmässig (wenigstens bei Sommertemperatur) unter fortwährendem Rühren so lange sich

selbst überlassen, bis das Gemisch eben in's Sieden gerieth, das heisst auf eine Temperatur von 40° bis 45° gestiegen war, und sodann rasch in Wasser gegossen. Bei Wintertemperatur ist es zweckmässig, die Reaction durch sehr vorsichtiges, tropfenweises Hinzufügen von conc. Schwefelsäure einzuleiten; man hört mit dem Eintropfen auf, sobald die Hand, die das Gefäss umschliesst, eine rasche Temperatursteigerung wahrnimmt. Lässt man die Temperatur höher steigen, oder nimmt man grössere Mengen in Arbeit, so erhält man so gut wie nichts von dem neuen Körper; und ausserdem erfolgt eine so heftige Reaction, dass die Masse aus dem Gefässe geschleudert wird. Um aus dem vorschriftsmässig bereiteten Rohprodukt sodann den neuen Körper abzuscheiden kann man zweckmässig folgendermaassen verfahren. Man bläst von der auf der wässrigen Masse schwimmenden ätherischen Schicht den Aether ab, giesst von dem nun untersinkenden tief rothbraunen Oel die obenstehende Flüssigkeit weg, wäscht letzteres dreimal mit ziemlich vielem Wasser, um den grössten Theil von überschüssigem Phenol daraus fortzuschaffen, destillirt es mit Wasserdampf und sammelt vom Destillat zunächst eine kleine Menge Aether, die man entfernt. Das nun mit einer wässrigen Schicht, welche fast ausschliesslich aus einer Auflösung von Phenol in Wasser besteht, übergehende und in diesem untersinkende Oel ist ein Gemenge von Nitrophenol-Phenol des vierten Nitrophenols, Orthonitrophenol und einer Verbindung von diesem mit Phenol, während sich im Kühler manchmal eine ziemliche Menge Orthonitrophenol direct abscheidet. Je nachdem nun letzteres sich in grösserer oder geringerer Menge gebildet hat, ist die Trennung der isomeren Produkte von grösserer oder geringerer Schwierigkeit. Manchmal gelingt es, nachdem das Oel mehrere Tage hindurch über Chlorcalcium gestanden und hierdurch eine grössere Menge von Orthonitrophenol abgeschieden hatte, durch eine, nöthigenfalls wiederholte Destillation mit Wasserdampf fast das gesammte letztere fortzuschaffen unter Zerstörung des Orthonitrophenol-Phenols, welches sich hierbei in seine Componenten zerlegt. Das Nitrophenol-Phenol des vierten Nitro-

phenols bleibt dabei unversehrt. Ist es auf diese Weise nur gelungen, den grösseren Theil des Orthonitrophenols zu entfernen, so kann man das Oel des letzten Destillates bis zum Siedepunkte 213° abdestilliren, wodurch ein Rückstand von fast ausschliesslich Orthonitrophenol im Destillationsgefässe hinterbleibt, während in die Vorlage ein Oel übergeht, aus welchem sich durch längeres Hinstellen (während einer Woche etwa) noch etwas Orthonitrophenol abscheidet. Das davon abgegossene flüssige, resp. das durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf nach Obigem erhaltene Oel habe ich anfangs mit gewöhnlicher wässriger Natronlauge (in sehr geringem Ueberschuss) zersetzt, wodurch der Rest des Orthonitrophenols als festes Natriumsalz ausfällt und das Natriumsalz des neuen Nitrophenols neben wenig Phenolnatrium in Lösung bleibt; welche Lösung nach dem Hinzufügen von Salzsäure (wiederum in sehr geringem Ueberschusse) sogleich mit Wasserdampf destillirt wurde. Das so in die Vorlage übergehende Oel ist das reine vierte Nitrophenol, welches nach einiger Zeit, namentlich bei Wintertemperatur, erstarrt zu einer Substanz von den unten angegebenen Eigenschaften.

Indess machte ich die Erfahrung, dass die wässrige Natronlauge, namentlich bei Gegenwart von wenig Orthonitrophenol, kein sehr glattes Scheidungsmittel sei, da manchmal eine kleine Menge von Orthonitrophenol (durch das Reductionsprodukt erwiesen) bei dem vierten Nitrophenol verblieb. In Folge dessen versuchte ich die Trennung mit alkoholischem Natron; ich habe schliesslich nach folgender Vorschrift gearbeitet. Man übergiesst das nach Obigem durch Destillation mit Wasserdampf erhaltene Oel mit concentrirter wässriger Natronlauge (1:2), wodurch das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, und behandelt diesen sodann mit 96proc. Alkohol, in welchem das Natronsalz des Orthonitrophenols so gut wie nicht, dasjenige des neuen Nitrophenols indess ziemlich leicht löslich ist. Die Lösung wird sodann mit Chlorwasserstoffsäure im geringen Ueberschuss versetzt, das sich abscheidende Oel getrocknet, bis 205° abdestillirt, der nun langsam erstarrende Rückstand nach dem

Abpressen wiederum mit Natronlauge (diesmal verdünnter) aufgenommen, die Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure (wiederum in sehr geringem Ueberschuss) zersetzt und alsdann sogleich mit Wasserdampf übergetrieben. Das nun in die Vorlage übergehende Oel erstarrt nach kurzer Zeit zu Nadeln, deren Schmelzpunkt ich nach dem Abpressen und Trocknen von verschiedenen Operationen zu 31°, 33° und 34° fand. Vorsichtiges Umkrystallisiren änderte am Schmelzpunkte nichts. Wurden die gesammten Portionen destillirt, so zeigten sie den Siedepunkt 205° bis 207°, und die in die Vorlage gehende Masse erstarrte sodann zu bei 31° wieder schmelzenden Nadeln. Hiernach ist der Schmelzpunkt des Körpers auf 31°, der Siedepunkt auf 205° bis 207° festzustellen.

Analysen:

I. 0,212 Grm. gaben 51,94 % C und 4,08 % H.

II.[1]) 0,4619 Grm. gaben 40,8 Ccm. N ($t = 12{,}5°$; $w = 10{,}12$ Mm.; $B = 754$ Mm.) = 10,38 % N.

III.[1]) 0,276 Grm. gaben 23,7 Ccm. N ($t = 9°$; $w = 11{,}908$ Mm.; $B = 742$ Mm.) = 10,03 % N.

(Berechnung für $C_6H_4{<}^{OH}_{NO_2}$: C = 51,799 %; H = 3,59 %; N = 10,07 %.)

Es ist hiernach offenbar, dass das in Rede stehende neue Nitrophenol ein einheitlicher Körper ist, welcher sich von dem bis jetzt bekannten flüchtigen Nitrophenol, dem Orthonitrophenol, durch seine Eigenschaften ziemlich scharf unterscheidet. Letzteres schmilzt[2]) bei 44,8°, siedet bei 214° und bildet ein in Wasser etwas schwierig, in Alkohol so gut wie nicht lösliches Natriumsalz, während dasjenige des neuen Nitrophenols in Alkohol ziemlich, in Wasser sehr leicht löslich ist. Obwohl also durch diese Eigenschaften eine Trennung des Körpers möglich ist, so zeigt doch das vierte Nitrophenol analog den neuen von mir beschriebenen Nitrobenzoësäuren[3]) die Eigenschaft, sich in letzteres unter bestimmten

[1]) Diese Bestimmungen sind während eines kurzen Aufenthaltes in Wiesbaden während der Osterferien 1881 im Laboratorium des Geh. Hofraths Prof. Fresenius ausgeführt.

[2]) Jahresber. d. Chem. 1876, S. 383.

[3]) Dies. Journ. [2] 17, 184.

Bedingungen umzuwandeln. Dies geschieht (weniger leicht) durch wiederholt fortgesetzte Destillation oder (leichter) durch Erhitzen seines Natriumsalzes. Dass indess dieser Umstand nicht die Vermuthung aufdrängen kann, es handele sich bei der vermeintlichen neuen isomeren um eine unreine Substanz, wie es Claus[1]) annimmt, geht aus der mitgetheilten Trennungsmethode selbst hervor, und dass die neue Substanz nicht physikalisch isomer[2]) mit dem Orthonitrophenol ist, beweist ausser ihrer einseitigen Umwandlung in dieses folgende Thatsache. Erwärmt man ein Gemenge von beiden Nitroverbindungen bis auf 31°—34°, so schmilzt das neue Nitrophenol, während das Orthoderivat ungeschmolzen zurückbleibt, und kühlt man ein bis auf 45° erwärmtes, völlig geschmolzenes Gemisch der beiden Körper auf 30° ab, so scheidet sich allmählich das Orthonitrophenol aus, während das obenstehende flüssige später zum vierten Nitrophenol erstarrt.

Viertes Monoamidophenol.

Behandelt man das neue Nitrophenol vorsichtig mit Zinn und Salzsäure, so geht es in ein neues viertes Amidophenol über, dessen Darstellung übrigens Schwierigkeiten bereiten kann. Hauptsächlich ist es die Temperaturerhöhung bis zum Kochen des Gemisches während der Reaction, welche meistens statt des neuen Körpers das Orthoamidophenol vom Schmelzpunkt 170° entstehen lässt. Verfährt man indess bei der Bereitung derart, dass man Zinn im grossen Ueberschuss und Salzsäure nur ein wenig mehr anwendet, als zur Reaction erforderlich ist, so gelingt es, mit Sicherheit das neue Amidophenol zu erhalten. Leichter und vortheilhafter ist es indess, statt des reinen entsprechenden Nitrophenols die oben beschriebene Verbindung von diesem mit Phenol anzuwenden, und zwar deshalb, weil das dabei sich abspaltende Phenol als günstiges Verdünnungsmittel wirkt. Man kann zu dem Ende dasjenige Produkt verwerthen, welches nach oben an-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1880, S. 895.
[2]) Das. 1876, S. 766.

gegebener Darstellungsmethode durch wiederholte Destillation des über Chlorcalcium gestandenen Oels mittelst Wasserdampf gewonnen wird, und welches nur unerhebliche Mengen Orthonitrophenol enthält. Dieses Destillationsprodukt erwärmt man mit Zinn und Salzsäure sehr vorsichtig auf dem Wasserbade, bis eine heftige Reaction sich zeigt, wonach man sogleich das Gefäss abkühlt und sodann ruhig bis zur Vollendung derselben hinstellt. Das auf diese Weise gewonnene Produkt behandelt man danach mit Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur, dampft das Filtrat zur Entfernung des in Lösung befindlichen Phenols auf dem Wasserbade völlig ein, nimmt mit wenig Wasser auf, entfärbt die Lösung durch Kochen mit Thierkohle, versetzt mit Natronlauge in geringem Ueberschuss, sodann rasch mit Essigsäure und schüttelt mit Aether das vierte Amidophenol aus. Dieses muss sodann aus Alkohol bei Gegenwart von Thierkohle umkrystallisirt werden, wobei eine eventuelle geringe Beimengung von Orthoamidophenol in der Mutterlauge verbleibt.

Um darzuthun, dass der so erhaltene Amidokörper keine Verunreinigungen einschliesse, wurde derselbe auch aus dem reinen vierten Nitrophenol bereitet, analog der obigen Darstellung mit der Vorsicht, dass gar keine äussere Erwärmung gegeben und nach Eintreten einer derartigen Temperaturerhöhung, dass die Hand das Gefäss nicht mehr zu umschliessen im Stande war, dasselbe anhaltend gekühlt wurde. In diesem Falle bildete sich nachweislich nicht die Spur von Orthoamidophenol, und gaben die verschiedenen Portionen des zersetzten salzsauren Salzes Krystallisationen von den Schmelzpunkten 148° bis 150°, 150° und 145°, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sämmtlich bei 151° schmolzen. Die Analyse dieses vierten Amidophenols ist etwas misslich auszuführen; zweckmässig verbrennt man nach dem Mengen mit pulverförmigem Kupferoxyd im Sauerstoffstrome:

I. 0,1197 Grm. gaben 65,72 % C und 6,88 % H.
II. 0.2592 Grm. gaben 65,66 % C und 6,64 % H.
III. 0,1404 Grm. gaben 6,93 % H (die Kohlenstoffbestimmung ging verloren).

(Berechnung für $C_6H_4<^{NH_2}_{OH}$: C = 66,05 % und H = 6,42 %.)

Dieses neue, vierte Amidophenol bildet im Gegensatz zum Orthoamidophenol, womit es am ehesten zu vergleichen ist, Nadeln vom Schmelzpunkt 151°, während letzteres bei 170° schmelzende Schuppen darstellt, die schwieriger in Wasser löslich sind, als die Nadeln des neuen Körpers. Es gelingt daher, das Gemisch beider Substanzen theilweise durch fractionirte Krystallisation von einander zu trennen und lässt sich von geringen Beimengungen an Orthoamidophenol das vierte Amidophenol dadurch mit Sicherheit befreien. Von einer Umwandlung des letzteren mittelst Umkrystallisiren in das Orthoderivat habe ich nichts bemerken können; hingegen bildete sich manchmal Orthoamidophenol aus einem Oele (Nitrophenol-Phenol), welches mir sonst das vierte Amidophenol geliefert hatte, durch Reduction mit einer geringeren Menge Zinn, so dass Zinnchlorid statt Zinnchlorür entstand, und welches zudem längere Zeit mit der heissen Zinnlösung in Berührung gewesen war. Hieraus ist mit ziemlicher Sicherheit zu schliessen, dass analog der Umwandlung der vierten Amidobenzoësäure in die Metaamidobenzoësäure[1]) dieselbe durch Einwirkung der heissen Zinnoxydlösung zu Stande kommt.

Die von mir untersuchten Salze des neuen Amidophenols sind leicht zersetzbare Körper, so dass es mir auch nicht gelang, gute analytische Daten davon zu erhalten. Das schwefelsaure Salz bildet ein weisses, aus kleinen, bei 220° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln bestehendes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Das chlorwasserstoffsaure Salz, welches in weissen bis grauen Nadeln krystallisirt und bei 230°, ohne vorher zu schmelzen, unter Zersetzung sublimirt, lässt sich nur schwierig analysiren. Es gelingt nicht, selbst bei raschem Zusatz der mit Salpetersäure versetzten Lösung von Silbernitrat, ohne Zersetzung das Chlorsilber auszufällen. Dieselbe färbte sich stets rasch dunkel, nachdem sie anfangs nur gelblich aussah, und das

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 206.

entstandene Chlorsilber erschien dabei gleichfalls dunkel, welche dunkle Farbe erst durch mehrmalige Behandlung desselben mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme verschwand. Durch Wägung des so gewonnenen Chlorsilbers wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,2843 Grm. gaben 23,51 % Chlor.
II. 0,2369 Grm. gaben 23,58 % Chlor.

(Die Berechnung für $C_6H_4<^{NH_2}_{OH}$, HCl ergiebt Cl = 24,39 %.)

In Rücksicht auf den erwähnten Umstand muss ich aber trotz der nicht sehr günstigen analytischen Zahlen an der einheitlichen Natur dieses Körpers festhalten, zumal dieselben unter sich recht gut übereinstimmen. Ausserdem giebt letzterer durch Abspaltung von Salzsäure der obigen Analyse zufolge das reine vierte Amidophenol.

Vorstehende Untersuchungen lassen die Existenz eines neuen flüchtigen Mononitrophenols gegenüber der Hypothese von der Möglichkeit nur dreier isomerer Mononitrophenole meiner Meinung nach unzweifelhaft erscheinen. Es verschlägt jedenfalls nichts, dass dieses neue Nitrophenol nur mit grosser Vorsicht dargestellt und unter gewissen Umständen in das bekannte Orthonitrophenol verwandelt werden kann. Dem gegenüber steht seine einheitliche Natur, abgesehen von der Analyse und den physikalischen Eigenschaften, durch die Verschiedenheit der Derivate von denen des Orthonitrophenols fest. Es ist mir nun ferner geglückt, noch ein neues Mononitrophenol, welches ich mit dem Namen fünftes Nitrophenol bezeichne, darzustellen, und welches, da es nicht flüchtig ist, bei der Destillation mit Wasserdampf des durch Einwirkung von Aethylnitrat auf Phenol entstehenden Produktes im Rückstande verbleibt. Im Folgenden werde ich die Darstellung desselben näher beschreiben.

Fünftes Mononitrophenol.

Die Gewinnung des fünften Nitrophenols, welches als Nebenprodukt bei der Bereitung des vierten Nitrophenols entsteht, geschieht auf folgende Weise, vorausgesetzt, dass

zunächst genau so, wie zur Darstellung des letzteren erforderlich, verfahren wurde. Nachdem alles Flüchtige durch Destillation des gewaschenen rohen Produktes entfernt worden, giesst man von dem im Kolben verbleibenden Rückstand, der eine theerartige Beschaffenheit besitzt, das obenstehende Wasser ab, übergiesst denselben mit kalter Natronlauge und lässt ihn damit einige Tage stehen, wonach er allmählich zu einer festen Masse erstarrt. Diese wird abgepresst, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und das nun ausfallende dunkelbraune Oel von Neuem mit Natronlauge in derselben Weise behandelt. Nachdem darauf das so gereinigte Natriumsalz wiederum mit Säure zersetzt worden, hebt man das Oel von der obenstehenden Säure ab, giebt sehr viel Wasser hinzu und kocht damit einige Zeit unter Hinzufügung von Thierkohle. Aus dem nun kommenden Filtrat setzt sich ein Oel ab, das erst nach Verlauf mehrerer Tage theilweise erstarrt. Dieses wird mit den abgeschiedenen Krystallen in kaltem Aether aufgenommen; man lässt sodann diese Lösung verdunsten, wobei eine mit wenig Oel durchtränkte Krystallmasse sich abscheidet, die abgepresst und aus Aether oder auch Wasser umkrystallisirt wird. Hiernach bildet der Körper gelbe Nadeln, in der Regel vom Schmelzpunkte 105°—106°, zuweilen auch 108°, und hat die Zusammensetzung eines Mononitrophenols.

I. (106° Schmelzp.)

a) 0,2822 Grm. gaben 51,54 % C und 4,15 % H.

[1]) b) 0,1538 Grm. gaben 14,05 Cem. N ($t = 9°$; $w = 13{,}5$ Mm.; $B = 742{,}5$ Mm.) = 10,65 % N.

II. (108° Schmelzp.)

0,0926 Grm. gaben 51,54 % C und 3,91 % H.

(Berechnung für $C_6H_4{<}^{OH}_{NO_2}$: C = 51,799 %; H = 3,59 %; N = 10,07 %.)

Dieser Körper ist zunächst durch seinen Schmelzpunkt, dann aber auch seine Löslichkeitsverhältnisse und sein ge-

[1]) Diese Bestimmung wurde während einer kürzeren Anwesenheit in Wiesbaden im Laboratorium des Geh. Hofraths Prof. Fresenius ausgeführt.

ringes Krystallisationsvermögen sowohl vom Orthonitrophenol als Paranitrophenol, mit welch' letzterem er (als nicht flüchtig mit Wasserdampf) am ehesten zu vergleichen wäre, verschieden. Ich habe mir zu diesem Vergleich Paranitrophenol nach der gewöhnlichen Vorschrift wiederholt bereitet und stets gefunden, dass sich dasselbe im Retortenrückstand sofort als feste dunkle Masse abscheidet, die durch einmaliges Umkrystallisiren sowohl aus Aether als auch Wasser gelbbräunliche Nadeln vom Schmelzpunkt 114° oder 116° bildet; diese gehen mit Leichtigkeit bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in das bekannte, nach Richter[1]) bei 184° schmelzende Paramidophenol über. Letztere Eigenschaft zeigt das in Rede stehende neue fünfte Nitrophenol nicht. Ich erhielt einmal daraus ein Amidoprodukt vom Schmelzpunkt 150° und habe hiernach die Vermuthung ausgesprochen[2]), dass dieser Körper das entsprechende neue Amidophenol sei. Allein bis jetzt ist es mir nicht gelungen, letzteren in grösserer Menge zur Analyse und genauen Feststellung seiner Eigenschaften zu gewinnen. Im Gegentheil habe ich die Erfahrung gemacht, dass die Reduction dieses Nitrophenols sehr schwierig gelingt, und zwar aus dem auffallenden Grunde, weil dasselbe zunächst mit der zur Reduction benutzten Salzsäure sich zu einer Molekülverbindung vereinigt.

Erwärmt man nämlich das fünfte Nitrophenol sehr vorsichtig auf dem Wasserbade mit Salzsäure und Zinn unter behutsamer Vermeidung (durch geeignetes Abkühlen) einer stürmischen Reaction, so geht der feste Körper sehr bald in Lösung und scheidet sich beim Abkühlen desselben nicht mehr aus. Nach dem Verdünnen und Ausfällen des Zinns lässt sich durch Eindampfen eine feste Masse gewinnen, die, mittelst Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt, Nadeln vom Schmelzpunkt 110° und folgenden Gehalt an Chlorwasserstoff zeigte.

0,1958 Grm. gaben 0,0665 Grm. AgCl = 8,38 % Cl.

(Berechnung für $\left[C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right]_3, HCl$: Cl = 7,88 %.)

[1]) Lehrbuch d. organ. Chemie 1876, S. 511.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1880, S. 1537.

Hiernach ist die Substanz wirklich eine Chlorwasserstoffverbindung des fünften Nitrophenols der Formel $\left[C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right]_3$, HCl und wurde dies noch dadurch besonders bestätigt, dass sie nach Wegschaffung der Salzsäure mittelst Zersetzen durch kohlensaures Natron in Lösung und Ausziehen derselben (nach dem Versetzen mit Essigsäure) durch Aether wirklich einen Rückstand vom Schmelzpunkt 108° hinterliess, der sich als das fünfte Nitrophenol kennzeichnete.

0,1635 Grm. Substanz gaben 51,33 % C und 4,07 % H.

(Berechnung für $C_6H_4\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}$: C = 51,799 % und H = 3,59 %.)

Es scheint hiernach, als ob das entsprechende Amidophenol aus dem fünften Nitrophenol nur durch besondere, von mir bis jetzt noch nicht näher untersuchte Bedingungen entstehe. Ich hoffe, dieselben noch demnächst aufzufinden und darüber eingehender zu berichten.

Durch Vorstehendes ist abermals die Existenz von mehr als drei Derivaten des Benzols im Widerspruch mit der Benzolhypothese erwiesen. Es scheint mir nicht überflüssig, hervorzuheben, dass, während die Abweichungen von der Hypothese bei den Nitrobenzoësäuren in der Metareihe constatirt wurden, hier dieselben sich in der Ortho- und Parareihe zeigten. In der gleichen Weise wie dort wurde hier festgestellt, dass bei Vernachlässigung der betreffenden Reactionsbedingungen statt der neuen Derivate (auf übrigens dem gleichen Wege) die bekannten Ortho-, beziehungsweise Paraderivate entstehen. Die von mir gegebene[1]) Hypothese, welche sich mit der Erörterung der Constitution des Kerns C_6 der Benzolderivate nicht befasst, erklärt die Existenz neuer, mit den betreffenden bekannten Ortho-, Meta- und Paraderivaten des Benzols in Beziehung stehender Körper (durch die Möglichkeit der directen Ueberführung in dieselben) mittelst der Annahme ungleicher Valenzen der Benzolwasserstoffe, beziehungsweise des Kohlenstoffskeletts C_6. Diese

---

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 428.

Annahme wird erheblich gestützt durch neuere Untersuchungen von Schreiner[1]) über die isomeren Kohlensäureäther (Aethylkohlensäure-Methyläther und Methylkohlensäure-Aethyläther), welche Isomerie ebenfalls meiner Meinung nach nur auf Grund der Annahme ungleicher Valenzen des Kohlenstoffatoms eine Erklärung findet. Hoffentlich tragen die hier niedergelegten Untersuchungen dazu bei, allgemeineren, über unsere heutigen Anschauungen hinausgehenden Vorstellungen das Feld zu bahnen und die Wege zu ebnen.

Was endlich noch die einseitigen Umwandlungen isomerer Körper in einander anlangt, so erinnere ich unter Anderem namentlich an die neueren Untersuchungen von Anschütz[2]), sowie Ossipoff[3]) über die glatte Umwandlung von Maleïnsäureäther in Fumarsäureäther, sowie die von Kekulé und Schrötter[4]) über die von Propylbromid in Isopropylbromid; bei diesen Verbindungen ist der an der Reaction selbst nicht theilnehmende Körper, welcher die Verwandlung herbeiführt, beziehungsweise Chlorwasserstoff oder Jod (für Fumarsäureäther) und Aluminiumbromid (für Isopropylbromid), während bei den neuen Nitrophenolen offenbar die Schwefelsäure das Gleiche bewirkt.

Zur Kenntniss der Fäulnissprodukte des Gehirns;

von

Florian Stöckly.

Im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Fäulniss machte vor Kurzem Herr Prof. Nencki die Beobachtung, dass, wenn Hirnsubstanz mit Wasser zu Brei angerührt, bei der Bruttemperatur fault, nicht wie aus reinem Eiweiss oder aus anderen Geweben des Thierkörpers Indol, sondern vor-

[1]) Dies. Journ. [2] **22**, 353.
[2]) Jahresber. d. Chem. 1879, S. 633.
[3]) Daselbst.
[4]) Das. S. 385.

wiegend Skatol neben Spuren von Indol entstehen.[1]) Die Reaction der faulenden Masse, ob schwach sauer oder alkalisch, war von keinem Einfluss auf die Skatolbildung. Es war nun zu erwarten, dass in diesem Falle, wo statt Indol hauptsächlich Skatol entstanden, auch noch andere, vielleicht bis jetzt nicht isolirte Fäulnissprodukte auftreten werden. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Nencki habe ich die hierauf bezüglichen Untersuchungen unternommen und will im Folgenden die bis jetzt erhaltenen Resultate mittheilen. Nencki erhielt die relativ grösste Menge Skatol nach sechs- bis achttägiger Fäulniss des Gehirns, und da zu erwarten war, dass die Zersetzung der Hirnsubstanz zu dieser Zeit eine ziemlich vollständige sein würde, so liess ich anfangs, um möglichst grosse Mengen der Spaltungsprodukte zu erhalten, auch in meinen Versuchen die Fäulniss eben so lange andauern. Rinderhirn in Portionen von 0,5—1 Kgrm. wurde mit dem sechsfachen Gewichte Wasser bei 35°—40° acht Tage lang digerirt, sodann schwach mit Essigsäure angesäuert, und die Flüssigkeit aus tubulirten Retorten bis auf etwa $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens abdestillirt. Das Destillat wurde mit Natronlauge neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Rückstand, welcher, wie die genauere Untersuchung zeigte, fast nur aus Skatol und Parakresol bestand, wurde zur Trennung der beiden Substanzen mit etwas Wasser versetzt, und so lange destillirt, bis eine Probe des Destillates mit Pikrinsäure und Salzsäure versetzt, keine Fällung von pikrinsaurem Skatol mehr gab. Durch Destillation der Pikrinsäureverbindung mit wässrigem Ammoniak wurde das freie Skatol mit Spuren von Indol erhalten. Nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war das Skatol indolfrei. Aus dem Retortenrückstande wurde dann, nach Entfernung des Skatols, durch Ansäuern mit Schwefelsäure und wiederholte Destillation Parakresol gewonnen, welches aus dem Destillate sich in Oeltröpfchen abschied. Das Destillat, welches mit Bromwasser Tribromphenol lieferte, wurde durch Eisenchlorid blau ge-

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. IV, S. 371.

färbt. Man kann demnach ziemlich sicher annehmen, dass hauptsächlich Parakresol, vielleicht mit geringen Mengen Phenol vermengt, vorlag.

Zur Untersuchung der mit Wasserdämpfen nicht-flüchtigen Produkte wurden die Retortenrückstände, herrührend von 5 Kilo gefaulter Hirnsubstanz, in Arbeit genommen. Sie wurden filtrirt und auf dem Wasserbade bis zum stärksten Syrup concentrirt. Es schieden sich hierbei nur anorganische Salze, Phosphate und Chloralkalien ab. Um diese zu entfernen, wurde der Syrup mit heissem Alkohol verdünnt und filtrirt. Da weder aus der alkoholischen Lösung, noch nach dem Verdunsten des Alkohols beim Erkalten Krystallisation erfolgte, so wurde der syrupöse Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Vom Aether wurden ziemliche Mengen Fettsäuren und eine aromatische Säure, nämlich die Hydrozimmtsäure, aufgenommen. Das ölige Säuregemisch wurde zunächst mit Wasser gewaschen, sodann über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Die Flüssigkeit begann bei 118° zu sieden und der Quecksilberfaden stieg allmählich bis auf 200°, ohne constanten Siedepunkt zu zeigen. Es waren dies Fettsäuren von der Essigsäure bis zur Capronsäure inclusive. Die Anwesenheit dieser letzteren Säure wurde durch die Guanaminreaction nachgewiesen. Die zwischen 195°—200° übergegangene Fraction wurde mit kohlensaurem Guanidin neutralisirt und durch Erhitzen des Salzes auf 230° die für das Guanamin der Capronsäure charakteristischen Krystalle (quadratische Pyramiden) erhalten. Von nun an stieg der Quecksilberfaden ziemlich rasch, und zwischen 270°—280° ging fast Alles über. Durch wiederholte Rectification des über 200° siedenden Antheils wurde schliesslich ein constant zwischen 275°—280° siedendes Produkt erhalten, das durch genauere Untersuchung als Hydrozimmtsäure erkannt wurde. Für die Gewinnung und Reindarstellung dieser Säure aus gefaultem Hirn haben wir übrigens später ein zweckmässigeres und ausgiebigeres Verfahren angewandt. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Gemisch von Fettsäuren und Hydrozimmtsäure wurde auf dem Wasserbade unter Zusatz von Wasser

so lange erwärmt, bis der grösste Theil der Fettsäuren sich verflüchtigte, und nach erneutem Wasserzusatz die Hydrozimmtsäure als eine ölige Flüssigkeit sich am Boden des Gefässes absetzte. Die ölig abgeschiedene Säure wird hierauf in Alkohol gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade mit Zinkoxydhydrat erwärmt. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten oder nach Wasserzusatz das hydrozimmtsaure Zink in perlmutterglänzenden Krystallblättchen ab, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, eventuell unter Zusatz von Thierkohle leicht weiss erhalten werden.

Die Elementaranalyse eines so dargestellten Salzes ergab folgende Zahlen:

0,3399 Grm. des Zinksalzes, im offenen Rohre mit Kupferoxyd verbrannt, gaben

0,7398	Grm.	CO_2,
0,1633	„	H_2O,
0,0766	„	ZnO,

oder in Procenten:

Gefunden.		Berechnet für $(C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO_2)_2Zn$.	
C	59,35 %	C	59,49 %
H	5,33 „	H	4,95 „
Zn	18,08 „	Zn	17,92 „

Aus dem Zinksalze kann durch Zersetzen mit Salzsäure leicht die freie Säure krystallinisch erhalten werden. Herr Prof. Nencki hat zuerst dieses Zinksalz unter den Händen gehabt. In einer kurzen Mittheilung[1]), wo er die Bildung des Skatols durch Eiweissfäulniss bei niedriger Temperatur beschreibt, erwähnt er, dass er „ausserdem noch eine syrupige, in Aether lösliche, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Säure erhalten habe, welche, mit Zinkoxydhydrat gekocht, ein stickstofffreies, in Wasser lösliches und in undeutlichen Blättern krystallisirendes Zinksalz lieferte." Dieses Zinksalz erwies sich bei näherer Untersuchung als das der Hydrozimmtsäure.

Die kurz darauf von E. Salkowski[2]) und E. und H.

[1]) Centralbl. f. med. Wissensch. 1878, No. 47.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, 420.

Salkowski[1]) publicirte Mittheilung, dass sie aus den Produkten der Eiweissfäulniss Phenylessigsäure und Hydrozimmtsäure isolirten, hat ihn von weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes abgehalten. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass sowohl bei der Eiweissfäulniss in niedriger, als wie auch der des Gehirns bei der Bruttemperatur, wo statt Indol Skatol auftritt, immer Hydrozimmtsäure erhalten wurde, und die Vermuthung liegt nahe, dass die beiden Substanzen in genetischem Zusammenhange zu einander stehen. Die Menge der aus Hirn so erhaltenen Hydrozimmtsäure war übrigens ziemlich beträchtlich. Aus 5 Kilo Hirn wurden etwas mehr als 20 Grm. der Säure gewonnen. Ob die Hydrozimmtsäure nur aus dem Eiweiss des Gehirns, oder, worauf die grosse Menge der erhaltenen Säure hindeutet, aus anderen Bestandtheilen des Hirngewebes bei der Fäulniss entstanden, kann erst durch spätere Untersuchungen beantwortet werden. Ausser den bis jetzt aufgezählten Produkten habe ich neben geringen Mengen Pepton und Spuren von Leucin keine weiteren Spaltungsprodukte nach achttägiger Fäulniss des Gehirns erhalten. Auch darin war also die Fäulniss des Gehirns der durch Nencki beschriebenen Fäulniss des Eiweisses bei niedriger Temperatur gleich, welcher ausser Skatol und Hydrozimmtsäure „keine anderen krystalloïden Produkte — kein Tyrosin und kein Leucin mehr — erhielt.“ [2]) Um daher eine so vollständige Zersetzung durch die Fäulniss zu vermeiden und die einzelnen Phasen derselben kennen zu lernen, habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welchen Hirnsubstanz bei der Bruttemperatur verschieden lange Zeit der Fäulniss überlassen wurde. Da die Gewinnung der mit Wasserdämpfen flüchtigen Produkte vernachlässigt wurde, so geschah die Verarbeitung der faulenden Masse in der Weise, dass sie zum Sieden erhitzt, filtrirt (was trotz des häufigen Wechsels der Filter längere Zeit in Anspruch nahm) und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt wurde. Als sehr zweckmässig für die Reingewinnung der krystalloïden

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 107.
[2]) Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1878, No. 47.

Produkte erwies sich der Zusatz von Kupfervitriollösung zu dem schwach alkalisch reagirenden Filtrate, bis keine Fällung mehr entstand. Es werden hierdurch gelöstes Eiweiss, ein Theil der anorganischen Salze und schmierige Materien entfernt. Das von überschüssigem Kupfer durch Schwefelwasserstoff befreite Filtrat wurde nunmehr auf dem Wasserbade zum Syrup bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, einige Stunden in der Kälte stehen gelassen und filtrirt. Das von den abgeschiedenen Krystallen erhaltene Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Ich habe auf diese Weise je nach der Dauer der Fäulniss: Amidosäuren, hauptsächlich aus Leucin bestehend, flüchtige Fettsäuren, Hydrozimmtsäure und Bernsteinsäure isoliren können.

Aehnlich wie bei der Fäulniss reinen Eiweisses treten schon in den ersten Stunden, auch bei der des Gehirns, neben den Amidosäuren auch flüchtige Fettsäuren, und nach 24 Stunden Hydrozimmtsäure auf. Ein ebenfalls früh auftretendes Produkt ist die Bernsteinsäure. Die relativ grösste Menge dieser Säure wird nach 24stündiger Fäulniss bei der Bruttemperatur erhalten. Um die Säure in für Analysen hinreichender Menge zu erhalten, wurden die vom Leucin abfiltrirten Laugen, herrührend von 3 Kilo Hirnsubstanz, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der ätherische Rückstand enthielt ausser flüchtigen Fettsäuren und minimalen Mengen Hydrozimmtsäure hauptsächlich Bernsteinsäure, welche beim Eindampfen des Rückstandes aur dem Wasserbade auskrystallisirte. Ich erhielt etwa 1 Grm. des Rohproduktes, das wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt, alle Eigenschaften der Bernsteinsäure besass und auch bei der Elementaranalyse mit der Formel $C_4H_6O_4$ übereinstimmende Zahlen ergab.

Von 0,2544 Grm. der Substanz erhielt ich:

0,3789 Grm. CO_2, entsprechend 0,1033 Grm. C,
0,1201 „ H_2O, „ 0,0133 „ H,

oder in Procenten:

Gefunden.		Berechn. f. $C_2H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$.	
C	40,65 %	C	40,68 %
H	5,23 „	H	5,08 „
O	54,12 „	O	54,15 „

Wie schon erwähnt, wurde die grösste Menge Bernsteinsäure nach 24stündiger Fäulniss erhalten. Doch konnte ich sie auch nach 6stündigem Faulen aus 1 Kgrm. Hirnsubstanz isoliren. Nach 48stündiger Fäulniss konnte ich sie aus den Aetherextracten nicht mehr erhalten. Es tritt jetzt neben den Fettsäuren vorwiegend die Hydrozimmtsäure auf. Diese letztere Säure entsteht erst nach 24stündiger Fäulniss, und ihre grösste Menge wird nach achttägiger Fäulniss erhalten. — Um zu sehen, ob die Bernsteinsäure vielleicht schon im frischen Gehirn vorkommt, wurden 1100 Grm. Rinderhirn von eben getödteten Thieren, genau wie oben angegeben, verarbeitet. Der Aetherrückstand enthielt weder Bernsteinsäure, noch Hydrozimmtsäure, und in minimalen Mengen flüchtige Fettsäuren. Die Bernsteinsäure wird also erst durch die weitere Zersetzung eines der Hirnbestandtheile, und zwar sehr wahrscheinlich des Glykogens, gebildet. Im Beginn der Fäulniss, in den ersten 3—5 Stunden, reducirt die faulende Flüssigkeit alkalische Kupferlösungen, ähnlich wie dies nach Beobachtungen von M. Ekunina bei Muskeln und namentlich bei Leber der Fall ist.[1]) In den späteren Stunden verschwindet diese reducirende Substanz. Da nun nach den Untersuchungen Ekunina's das Glykogen durch Spaltpilze in Milchsäure oder Bernsteinsäure verwandelt wird, und bei der Fäulniss der Lebersubstanz, des glykogen-reichsten Gewebes, relativ die grösste Menge Milchsäure und Bernsteinsäure gebildet wird, so ist die Annahme, dass die bei der Hirnfäulniss auftretende Bernsteinsäure von dem Hirnglykogen herrühre, durchaus berechtigt. Dass der postmortale Schwund des Glykogens im Muskel nichts mit der Todtenstarre zu thun hat und nur Folge der eintretenden Fäulniss ist, geht aus den vor Kurzem publicirten interessanten Untersuchungen

[1]) Dies. Journ. [2] **21**, 478.

Böhm's[1]) hervor. Nur seine Erklärung über den Eintritt der Fäulniss im Muskel, „es seien offenbar die bei der fauligen Zersetzung des Blutes und des Darminhaltes gebildeten Gase (!), die rasch auch zu den Muskeln diffundiren und auch dort eine faulige Entmischung einleiten," keineswegs eine glückliche.

Die basischen Produkte der Hirnfäulniss habe ich nicht untersucht, da bereits hierüber Angaben von F. Selmi[2]) vorliegen. Selmi erhielt aus dem Gehirn von Leichen, die nach 1—3 Monaten ausgegraben wurden, in grosser Menge Trimethylamin. Bemerken möchte ich nur, dass die von Selmi beobachtete, beim Eindampfen des Destillates mit Salpetersäure eintretende rothe Färbung sehr wahrscheinlich von Hydrozimmtsäure herrührte.

Selbstverständlich konnte bei meinen Untersuchungen keine Rücksicht auf die etwaige Verschiedenheit der Fäulnissprodukte aus der grauen und der weissen Hirnsubstanz genommen wurden. Um die Hydrozimmtsäure und Bernsteinsäure in für Analysen hinreichender Menge zu isoliren, mussten stets grosse Quantitäten Hirn (nie unter 1 Kgrm.) verarbeitet werden, was eine Trennung der beiden Hirnsubstanzen viel zu umständlich gemacht hätte.

Bern, Nencki's Laboratorium, 2. April 1881.

---

[1]) Pflüger's Archiv **28**, 53.

[2]) Di alcuni prodotti volatili del cervello putrefatto. Gazetta Chimica Italiania **6**, 468.

Chemische Untersuchung der Ambrosiusbrunn-Quelle zu Marienbad in Böhmen;

von

Dr. Wilh. Friedr. Gintl,

k. k. Professor der Chemie an der techn. Hochschule, Mitglied des k. k. Landessanitätsrathes für Böhmen zu Prag.

Seitens der löblichen Brunneninspection aufgefordert, die, zuletzt (1860) von Dr. Raysky untersuchte, seit ihrer Neufassung im Jahre 1875 aber einer neuerlichen Analyse nicht unterzogene Ambrosiusbrunn-Quelle der Analyse zu unterziehen, habe ich die Untersuchung derselben unternommen und zu diesem Ende zugleich mit den Vorarbeiten für die Untersuchung der Ferdinandsbrunn-Quelle in Marienbad[1]) auch an dieser Quelle die Schöpfung des für die Analyse erforderlichen Wasserbedarfes, sowie die an Ort und Stelle auszuführenden Bestimmungen und Messungen vorgenommen. Im Folgenden gebe ich die Resultate meiner auf die physikalischen und chemischen Verhältnisse dieser Quelle bezüglichen Untersuchungen.

Was zunächst die Quellenergiebigkeit anbelangt, so ergab die am 3. August 1880, Vormittags 10 Uhr 45 Min. vorgenommene Messung des Quellenablaufes an dem an der Westseite des Brunnens gelegenen Ablaufe im Mittel von 3 gut übereinstimmenden Messungen 0,0316 Cbm. in 4 Min. 19 Sec., was einer Ergiebigkeit von 0,4392 Cbm. oder 439,2 Lit. pro Stunde gleichkommt. Der Barometerstand betrug während der Messung 747 Mm.

Die Quellentemperatur wurde mit Hilfe eines Geissler'schen Normalthermometers in einer Tiefe von 0,5 Meter unter dem Wasserspiegel bestimmt und bei einer Lufttemperatur von 19,8° zu 9,6° gefunden.

Das Wasser, welches im Quellenbassin von zahlreich aufsteigenden Gasblasen in schwach brodelnder Bewegung erhalten wird, erwies sich klar und farblos und zeigte nur in

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **20**, 356—370.

mächtigeren Schichten einen schwachen Stich in's Gelbe. Es ist fast völlig geruchlos und zeigt einen anfangs angenehm prickelnd salzigen, später stark tintenhaften Geschmack. Die Reaction des frischen Wassers ist schwach sauer, beim Kochen trübt es sich unter starker Gasentwicklung und nimmt allmählich eine deutlich alkalische Reaction an, während ein reichlicher rothbrauner Niederschlag sich ablagert.

Die der Quelle selbst entsteigenden Gase zeigen ebenso wie die durch Erhitzen des frisch geschöpften Wassers ausgetriebenen Gase den schwach säuerlichen Geruch der Kohlensäure. Schwefelwasserstoff lässt sich in dem frischen Wasser nicht nachweisen.

Bei der an der Quelle selbst vorgenommenen maassanalytischen Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes wurden im Mittel von 3 gut übereinstimmenden Messungen für 500,15 Grm. des Wassers verbraucht 5,675 Ccm. einer Chamäleonlösung vom Wirkungswerthe 1 Ccm. = 0,005416 Fe.

Die für die weitere Analyse erforderlichen Wassermengen wurden z. Thl. mit Hilfe eines modificirten Mohr'schen Füllapparates, z. Thl. durch directes Untertauchen einer Anzahl vorbereiteter, sorgfältig gereinigter Flaschen geschöpft. Das zur Bestimmung der Gesammtkohlensäure verwendete Wasser wurde durch directes Untertauchen der mit ammoniakalischer Chlorcalciumlösung beschickten, vorher gewogenen Flaschen aufgefangen und durch Zurückwägen der Flaschen das Gewicht des Wassers ermittelt.

Während der Füllungsarbeiten, sowie während der Entnahme des Wassers für die Bestimmung der Gesammtkohlensäure herrschte eine Lufttemperatur von 20,1° und ein Barometerstand von 747,5 Mm. Ueberdies wurden an der Quelle Partien der frei aufsteigenden Gase aufgefangen und in zugeschmolzenen Fläschchen transportirt.

Das spec. Gew. des Wassers wurde im Mittel zweier Bestimmungen zu 1,0013 bei 14,2° gefunden.

Die mit 6721,5 Grm. Wasser vorgenommene qualitative Analyse ergab das Vorhandensein folgender Bestandtheile:

a) in wägbarer Menge vorhanden: Eisenoxydul, Thonerde, Manganoxydul, Kalk, Magnesia, Natron, Kali, Lithion,

Schwefelsäure, Chlor, Salpetersäure, Kieselsäure, Phosphorsäure und org. Substanzen;

b) in unwägbarer Menge vorhanden: Arsen, Strontian, Ammoniak, Brom, Fluor, salpetrige Säure, flüchtige Fettsäuren.

Die in dem Wasser vorhandenen organischen Substanzen erweisen sich, sofern sie nicht von den spurenweise vorhandenen flüchtigen Fettsäuren gebildet werden, als wesentlich in die Kategorie der Humuskörper gehörig, doch liess sich denselben auch ein geringer Antheil eines in Alkohol leicht löslichen, bräunlich gefärbten, fettigen Körpers entziehen, der z. Thl. auch im Aether löslich war.

Die qualitative Analyse der aus der Quelle frei aufsteigenden Gase ergab, dass dieselben aus Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Spuren von Kohlenwasserstoffen bestehen.

Die unter Anwendung bewährter analytischer Methoden ausgeführte quantitative Analyse ergab folgende Resultate:

Bestimmung der Kieselerde.

	Grm.
852,2 Grm. Wasser lieferten nach wiederholtem Verdampfen unter Zusatz von Salzsäure und Trocknen des Rückstandes bei 130° an Kieselsäure 0,0403 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser	0,47390
1200,6 Grm. Wasser lieferten bei gleicher Methode der Bestimmung an Kieselsäure 0,0629 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser	0,52390

Mittelwerth = 0,49860 Grm.

Bestimmung der Schwefelsäure.

420,5 Grm. Wasser ergaben, berechnet aus der Menge des nach Abscheidung der Kieselsäure gefällten schwefelsauren Bariums an Schwefelsäure 0,09299 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser	2,21160
1001,5 Grm. Wasser ergaben bei gleicher Bestimmung an Schwefelsäure 0,21568 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser	2,15360

Mittelwerth = 2,18260 Grm.

Bestimmung des Chlors.

625,0 Grm. Wass. ergaben bei der directen Fällung mit Silbernitrat, berechnet aus dem erhaltenen Chlorsilber, an Chlor 0,01709 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser . . . . . Grm. 0,27350

1104,6 Grm. Wasser ergaben in gleicher Weise, nach vorherigem Eindampfen auf die Hälfte des Volumens, gefällt, an Chlor 0,02966 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser 0,26851

Mittelwerth = **0,2710** Grm.

Bestimmung der Salpetersäure.

5009,7 Grm. Wasser ergaben, nach vorherigem Eindampfen bei der Bestimmung am Azotometer, an Salpetersäure 0,002129 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser 0,00425

Bestimmung der Gesammtkohlensäure.

500,65 Grm. Wasser, an der Quelle in einer mit ammoniak. Chlorcalciumlösg. beschickten Flasche aufgefangen, lieferten bei der Zersetzung des erhaltenen Niederschlages an Kohlensäure 1,40515 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser 28,06647

611,2 Grm. Wasser ergaben in gleicher Weise an Kohlensäure 1,7297 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser 28,30025

Mittelwerth = **28,18336** Grm.

Bestimmung des Eisens, Aluminiums und der Phosphorsäure.

Bei der an der Quelle vorgenommenen maassanalytischen Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes wurden im Mittel von drei gut übereinstimmenden Messungen für 500,65 Grm. Wasser 5,675 Ccm. einer Chamäleonlösung vom Wirkungswerthe 1 Ccm. = 0,005416 Grm. metall. Eisen verbraucht, hieraus berechnet sich der Gehalt an Eisenoxydul zu 0,039517 Grm. oder für 10,000 Grm. Wasser 0,78931

2704,1 Grm. Wasser lieferten nach Scheidung der Kieselerde und des Mangans an Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure in Summa 0,23775 Grm. — Grm.

Hierin wurde der Gehalt an Eisenoxyd durch maassanalytische Bestimmung ermittelt, und im Reste die Phosphorsäure nach der Sonnenschein'schen Methode bestimmt. Es wurden erhalten an Eisenoxyd 0,22173 Grm., entsprechend an Eisenoxydul für 10,000 Grm. Wasser 0,73800

Der Gehalt an Phosphorsäure berechnete sich aus der gewonnenen pyrophosphors. Magnesia zu 0,000238 Grm. oder für 10,000 Grm. Wasser . 0,00088

Die Menge der Thonerde ergiebt sich sonach aus der Differenz von 0,22173 + 0,000238 gegen 0,23775 zu 0,01578 Grm. oder für 10,000 Grm. Wasser. 0,05836

2102,4 Grm. Wasser lieferten, wie oben, an Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure in Summa 0,1877 Grm. Hierin wurde nach Abscheidung der Phosphorsäure und Entfernung der Molybdänsäure die Thonerde durch Kalilauge von dem zu Oxydul reducirten Eisenoxyd getrennt und als Thonerdehydrat gefällt. Es wurden erhalten an Thonerde 0,0094 Grm. oder für 10,000 Grm. Wasser 0,04480

Die directe Wägung des von der Thonerde getrennten, durch Auflösung in Salzsäure und Fällung mit Ammoniak gereinigten Eisenoxyds ergab an Eisenoxyd 0,1780 Grm. oder für 10,000 Grm. Wasser an Eisenoxydul 0,76220

3164,0 Grm. Wasser wurden verdampft, der Abdampfungsrückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt und der unlösliche Theil nach Scheidung der Kieselsäure zur directen Phosphorsäurebestimmung verwendet; dieselbe ergab, aus der Menge der nach vorheriger Scheidung als phosphormolybdäns. Ammoniak gewonnenen pyro-

Grm.

phosphorsauren Magnesia berechnet an Phosphorsäure für 10,000 Grm. Wasser 0,00124

Aus diesen Ergebnissen der Einzelnbestimmungen berechnet sich, wenn das Resultat der maassanalytischen Eisenbestimmung an der Quelle, das durch den Gehalt des Wassers an organ. Substanzen beeinflusst und somit ohne Zweifel zu hoch ist, ausgeschlossen bleibt,

der Mittelwerth für Eisenoxydul 0,7501 Grm.
„ „ „ Thonerde 0,0515 „
„ „ „ Phosphorsäure 0,00106 „

Bestimmung des Manganoxyduls.

3164,0 Grm. Wasser lieferten nach Scheidung der Kieselsäure, dann der Trennung der Phosphorsäure aus dem vom Molybdän befreiten Filtrate durch wiederholte Fällung vom Eisen und der Thonerde geschieden, an Manganoxyduloxyd 0,00385 Grm., entspr. Manganoxydul 0,003575 oder für 10,000 Grm. Wasser 0,01130

Bestimmung des Kalkes.

852,2 Grm. Wasser lieferten nach Scheidung der Kieselerde, dann des Eisens, der Thonerde und des Mangans, durch Fällung als oxalsaurer Kalk abgeschieden, als Aetzkalk gewogen 0,12186 Grm. an Calciumoxyd, d. i. für 10,000 Grm. Wasser 1,43000

701,5 Grm. Wasser lieferten in gleicher Weise an Calciumoxyd 0,08999 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser 1,28280

3164,0 Grm. Wasser verdampft, der Rückstand bei 180° getrocknet und sodann mit kaltem Wasser ausgelaugt, gaben bei der Kalkbestimmung in der erhaltenen wässrigen Lösung an Calciumoxyd 0,04974 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser 0,18880

Es ergiebt sich hieraus als Mittelwerth: Grm.

für die Gesammtmenge an Calciumoxyd . . . . . 1,35640 Grm.
hiervon ist im löslichen Antheile des Rückstandes . . . . . 0,18880 „
bleibt für das im unlöslichen Antheile des Rückstandes enthaltene Calciumoxyd . . . . 1,16760 „

Bestimmung der Magnesia.

852,2 Grm. Wasser lieferten nach Scheidung des Calciumoxyds, durch Fällung als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia abgeschieden und als pyrophosphors. Magnesia gewogen, an Magnesiumoxyd 0,08609 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser . 1,01020

701,5 Grm. Wasser lieferten in gleicher Weise an Magnesiumoxyd 0,07053 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser 1,00542

3164,0 Grm. Wasser ergaben im löslichen Theile des Abdampfungsrückstandes, nach Abscheidung des Kalks, wie oben bestimmt, an Magnesiumoxyd 0,03341 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wass. 0,10560

Im unlöslichen Antheile des Abdampfungsrückstandes von 2102,4 Grm. Wasser wurde in gleicher Weise die Magnesia bestimmt, und erhalten an Magnesiumoxyd 0,18968 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser 0,90220

Es berechnet sich sonach als Mittelwerth

für die Gesammtmenge an Magnesiumoxyd. . . . . 1,00781 Grm.
hiervon ist im löslichen Antheile des Rückstandes . . . . . 0,10560 „
bleibt für den unlöslichen Theil des Rückstandes . . . . . 0,90221 „

Bestimmung des Kalium-, Natrium- und Lithium-Oxyds.

1001,5 Grm. Wasser lieferten nach Scheidung der Kieselsäure und Schwefelsäure, sowie sämmt-

licher übrigen Basen an Summa der Chloride des Kaliums, Natriums und Lithiums 0,35767 Grm., entspr. für 10,000 Grm. Wasser . . . 3,57140 Grm.

Hierin wurde das Kalium als Platindoppelsalz gefällt, und gefunden an Chlorkalium 0,027751 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser 0,27751

Somit bleibt für Chlornatrium und Chlorlithium . 3,29389

2704,1 Grm. Wasser lieferten, wie oben, an Summe der Chloride des Kaliums, Natriums u. Lithiums 1,01027 Grm., entspr. für 10,000 Grm. Wasser 3,73607

Hierin das Kalium als Platindoppelsalz gefällt, ergaben sich an Chlorkalium 0,08529 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser 0,31540

Hiermit bleibt Rest für Chlornatrium und Chlorlithium 3,42067

In den vereinigten Gemengen von Chlornatrium und Chlorlithium, entspr. 3705,6 Grm. Wass., wurde nach Reduction des Platinchlorids und Entfernung des Platins durch Eindampfen und Erschöpfen mit Aetheralkohol, sowie endlicher Abscheidung als bas. phosphors. Lithiumoxyd das Lithium bestimmt und die Menge desselben berechnet als Chlorlithium zu 0,001805 Grm., gefunden d. i. für 10,000 Grm. Wasser 0,00487

Hieraus berechnet sich als Mittelwerth für

Chlorkalium	0,29645	Grm.
Chlornatrium + Chlorlithium .	3,35728	„
und sonach nach Abzug des Chlorlithiums	0,00487	„
Chlornatrium	3,35241	„
oder an Kaliumoxyd .	0,18704	Grm.
„ „ Natriumoxyd .	1,77650	„
„ „ Lithiumoxyd .	0,00172	„

Summarische Controlbestimmungen.

731,83 Grm. Wass. lieferten an Gesammtrückstand bei 180° trocken 0,7111 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser 9,71674

718,15 Grm. Wass. lieferten an Gesammtrückstand bei 180° trocken 0,7105 Grm., d. i. für 10,000 Grm. Wasser . . . . . Grm. 9,89347

Mittelwerth = 9,80510 Grm.

Der Rückstand von 3164,0 Grm. Wasser bei 180° trocken, wurde mit kaltem Wasser ausgelaugt, der lösliche Antheil verdampft und nach dem Trocknen bei 180° gewogen. Es wurden erhalten an Summe der löslichen Salze 1,6240 Grm. oder für 10,000 Grm. Wasser 5,1330

so dass sich für die Summe der unlöslichen Salze ergiebt 4,6721

Uebersicht der directen Ergebnisse der Einzelnbestimmungen,

als Mittelwerth für 10,000 Grm. Wasser berechnet:

Kieselsäure	0,49860 Grm.	Phosphorsäure	0,00106 Grm.
Schwefelsäure	2,18260 „	Manganoxydul	0,01130 „
Chlor	0,27100 „	Calciumoxyd	1,35641 „
Salpetersäure	0,00425 „	Magnesiumoxyd	1,00781 „
Kohlensäure	28,18336 „	Kaliumoxyd	0,18704 „
Eisenoxydul	0,75010 „	Natriumoxyd	1,77650 „
Thonerde	0,05150 „	Lithiumoxyd	0,00172 „

Berechnung der einzelnen Basen und Säuren zu Salzen.

Schwefelsäure ist vorhanden . . . 2,1826 Grm.

Diese ist gebunden an den in dem löslichen Antheil des Rückstandes vorhandenen Kalk, dann an Kaliumoxyd und an Natriumoxyd.

Kalk ist vorhanden im löslichen Antheile des Rückstandes . . . . 0,1888 Grm.

welche binden Schwefelsäure . . 0,2697 „

zu schwefelsaurem Kalk 0,45850

bleibt Rest an Schwefelsäure . . 1,9129 Grm.

Kaliumoxyd ist vorhanden . . . . 0,18704 „

dieses bindet Schwefelsäure . . 0,15884 „

zu schwefelsaurem Kali 0,34588

bleibt Rest an Schwefelsäure . . 1,75406 Grm.

		Grm.
Natriumoxyd ist vorhanden	1,77650 Grm.	
hiervon ist gebunden an den Schwerest per	1,75406 „	
Natriumoxyd	1,35939 „	
zu schwefelsaurem Natron		3,11345
bleibt Rest an Natriumoxyd . .	0,41711 Grm.	
welcher gebunden ist an Salpetersäure, Chlor und Kohlensäure.		
Salpetersäure ist vorhanden . .	0,00425 Grm.	
diese bindet Natriumoxyd . . .	0,00244 „	
zu salpetersaurem Natron		0,00669
bleibt Rest an Natriumoxyd . .	0,41467 Grm.	
Chlor ist vorhanden	0,2710 „	
dieses ist gebunden an Natrium u. Magnesium.		
Magnesiumoxyd ist vorhanden im löslichen Antheile des Rückstandes 0,1056 Grm., entspr. Magnesium .	0,06336 Grm.	
welches bindet Chlor	0,18744 „	
zu Chlormagnesium		0,25080
bleibt Rest an Chlor	0,08360 Grm.	
welches bindet Natrium	0,05422 „	
zu Chlornatrium		0,13782
0,05422 Grm. Natrium entsprechen Natriumoxyd	0,07308 Grm.	
somit bleibt Rest an Natriumoxyd	0,34159 „	
dieses bindet Kohlensäure . . .	0,24241 „	
zu einfach kohlensaurem Natron . .		0,58400
und weiter Kohlensäure	0,24241 Grm.	
zu doppelt-kohlensaurem Natron . .		0,82641
Lithiumoxyd ist vorhanden	0,00172 Grm.	
gebunden an Kohlensäure . . .	0,00252 „	
zu einfach kohlensaurem Lithion . .		0,00424
und weiter Kohlensäure	0,00252 Grm.	
zu doppelt-kohlensaurem Lithion . .		0,00676

		Grm.
Magnesiumoxyd ist vorhanden im unlöslichen Theile des Abdampfungsrückstandes	0,90221 Grm.	
welche binden Kohlensäure	0,99243 „	
zu einfach kohlensaurer Magnesia		1,89464
und weiter bindet Kohlensäure	0,99243 Grm.	
zu doppelt-kohlensaurer Magnesia		2,88707
Calciumoxyd ist vorhanden im unlöslichen Antheile des Abdampfungsrückstandes	1,16760 Grm.	
welche binden Kohlensäure	0,91740 „	
zu einfach kohlensaurem Kalk		2,08500
und weiter bindet Kohlensäure	0,91740 Grm.	
zu doppelt-kohlensaurem Kalk		3,00240
Eisenoxydul ist vorhanden	0,75010 Grm.	
welches bindet Kohlensäure	0,45839 „	
zu einfach kohlensaurem Eisenoxydul		1,20849
und weiter bindet Kohlensäure	0,45839 Grm.	
zu doppelt-kohlensaurem Eisenoxydul		1,66688
Manganoxydul ist vorhanden	0,01130 Grm.	
welche binden Kohlensäure	0,00700 „	
zu einf. kohlensaurem Manganoxydul		0,01830
und weiter binden Kohlensäure	0,00700 Grm.	
zu dopp.-kohlensaurem Manganoxydul		0,02530
Phosphorsäure ist vorhanden	0,00106 Grm.	
Thonerde ist vorhanden	0,05150 „	
welche gebunden sind zu basisch phosphorsaurer Thonerde		0,05256
Kieselsäure ist vorhanden frei		0,49860
Kohlensäure ist vorhanden im Ganzen		28,18336

Hiervon ist gebunden zu einfach kohlensauren Salzen:

an Natriumoxyd	0,24241 Grm.
„ Lithiumoxyd	0,00252 „
„ Magnesiumoxyd	0,99243 „
„ Calciumoxyd	0,91740 „

an Eisenoxydul	0,45839 Grm.
„ Manganoxydul	0,00700 „
somit im Ganzen gebunden	2,62015 „
ebensoviel in den doppeltkohlens. Salzen halbgebunden	2,62015 „
somit im Ganzen an ganz und halb gebundener Kohlensäure	5,24030 „
bleibt völlig frei Kohlensäure . . .	22,94306 „

was entspricht 11637,6 Ccm. für 760 Mm. Barometerstand und die Temperatur von 0° oder für die Quellentemperatur 9,6° 12046,2 Ccm., d. i. pro Liter Wasser 1204,6 Ccm.

Untersuchung der Quellengase.

Die aus der Quelle frei aufsteigenden Gase, welche an Ort und Stelle gesammelt wurden, ergaben bei der gasometrischen Analyse für 1000 Ccm. des Gases von 0° und 760 Mm. Barometerstand berechnet:

an Kohlensäure	954,8 Ccm.
„ Sauerstoff	16,2 „
„ Stickstoff (nebst einer Spur eines unbestimmbaren Kohlenwasserstoffs)	29,0 „

Gesammt-Uebersicht.

Quellentemperatur 9,6°, spec. Gew. bei 14,2° = 1,0013.

In 10,000 Grm. Wasser sind enthalten:

a. die kohlensauren Salze als neutrale (einfach) kohlensaure Salze berechnet:	Grm.	b. die kohlensauren Salze als wasserfreie doppeltkohlensaure Salze berechnet:	Grm.
Schwefelsaures Kali	0,34588	Schwefelsaures Kali	0,34588
Schwefelsaures Natron	3,11345	Schwefelsaures Natron	3,11345
Schwefelsaurer Kalk	0,45850	Schwefelsaurer Kalk	0,45850
Salpetersaures Natron	0,00669	Salpetersaures Natron	0,00669
Chlornatrium	0,13782	Chlornatrium	0,13782
Chlormagnesium	0,25080	Chlormagnesium	0,25080
Kohlensaures Natron	0,58400	Doppelt kohlens. Natron	0,82641
Kohlensaures Lithion	0,00424	Doppelt kohlens. Lithion	0,00676
Kohlensaure Magnesia	1,89464	Doppelt kohlens. Magnesia	2,88707
Kohlensaurer Kalk	2,08500	Doppelt kohlens. Kalk	3,00240
Kohlensaures Eisenoxydul	1,20849	Dopp. kohlens. Eisenoxydul	1,66688
Kohlens. Manganoxydul	0,01830	Dopp. kohlens. Manganoxyd.	0,02530
Bas. phosphors. Thonerde	0,05256	Bas. phosphors. Thonerde	0,05256
Kieselerde	0,49860	Kieselerde	0,49860

a. die kohlensauren Salze als neutrale (einfach) kohlensaure Salze berechnet:	Grm.	b. die kohlensauren Salze als wasserfreie doppeltkohlensaure Salze berechnet:	Grm.
Arsen	Spuren	Arsen	Spuren
Ammoniak	Spuren	Amuoniak	Spuren
Brom und Fluor	Spuren	Brom und Fluor	Spuren
Salpetrige Säure	Spuren	Salpetrige Säure	Spuren
Strontian	Spuren	Strontian	Spuren
Organische Substanz		Organische Substanz	
An freier und halbgebundener Kohlensäure	25,56321	An freier Kohlensäure = 12046,2 Ccm. bei 9,6° und 760 Mm. Bar.	22,94306

oder ausgedrückt in Milligrammen pro 1 Liter:

a. Die kohlensauren Salze als neutrale berechnet:		b. Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet:	
Kaliumsulfat	34,588	Kaliumsulfat	34,588
Natriumsulfat	311,345	Natriumsulfat	311,345
Calciumsulfat	45,850	Calciumsulfat	45,850
Natriumnitrat	0,669	Natriumnitrat	0,669
Natriumchlorid	13,782	Natriumchlorid	13,782
Magnesiumchlorid	25,080	Magnesiumchlorid	25,080
Natriumcarbonat	58,400	Natriumbicarbonat	82,641
Lithiumcarbonat	0,424	Lithiumbicarbonat	0,676
Magnesiumcarbonat	189,464	Magnesiumbicarbonat	288,707
Calciumcarbonat	208,500	Calciumbicarbonat	300,240
Ferrocarbonat	120,849	Ferrobicarbonat	166,688
Manganocarbonat	1,830	Manganbicarbonat	2,530
Bas. phosph. Thonerde	5,256	Bas. phosph. Thonerde	5,256
Kieselerde	49,860	Kieselerde	49,860
Arsen, Strontian, Ammoniak, dann Fluor und Brom sowie salpetrige Säure	Spuren	Arsen, Strontian, Ammoniak, Fluor und Brom und salpetrige Säure	Spuren
freie Kohlensäure	2294,306 Grm.	freie Kohlensäure	2294,306 Grm.

Bei dem Vergleiche der Ergebnisse der vorstehenden Analyse mit jenen der im Jahre 1860 von Dr. Raysky ausgeführten ergiebt sich, dass die Ambrosiusbrunn-Quelle durch die Neufassung eine erhebliche Vermehrung des Gehaltes an wirksamen Bestandtheilen erfahren und namentlich in Bezug auf ihren Gehalt an Eisencarbonat wesentlich ge-

wonnen hat, wie folgende Nebeneinanderstellung erkennen lässt:

In 10,000 Grm. Wasser sind

nach Dr. Raysky 1860:	Grm.	nach der neuen Analyse (Gintl):	Grm.
Schwefelsaures Kali	Spuren	Schwefelsaures Kali	0,34588
Schwefelsaures Natron	1,889	Schwefelsaures Natron	3,11345
Chlornatrium	0,499	Chlornatrium	0,13782
Kohlensaures Natron	0,958	Kohlensaures Natron	0,58400
Kohlensaures Lithion	Spuren	Kohlensaures Lithion	0,00424
Kohlensaurer Kalk	2,424	Kohlensaurer Kalk	2,08500
Kohlensaure Magnesia	1,104	Kohlensaure Magnesia	1,89464
Kohlensaures Eisenoxydul	0,439	Kohlensaures Eisenoxydul	1,20849
Kohlensaures Manganoxydul	0,029	Kohlens. Manganoxydul	0,01830
Kieselsäure	0,470	Kieselsäure	0,49860
Freie und halbgebundene Kohlensäure	20,633	Freie und halbgebundene Kohlensäure	25,56321
Extractivstoff	0,023		

Prag, December 1880.

Ueber Isoäpfelsäure;

von

M. Schmoeger.

In den Berichten d. chem. Ges. zu Berlin 1881, S. 148 beschreibt Herr Boettinger unter dem Namen Methyltartronsäure eine Säure, die aus der Aethylidensuccinaminsäure durch Kochen mit Barytwasser dargestellt wurde. Die Aethylidensuccinaminsäure wurde erhalten durch Einwirkung von Cyankalium und Salzsäure auf Brenztraubensäure.[1]) Hr. Boettinger bemerkt, dass diese Säure mit der von mir aus Monobromisobernsteinsäure dargestellten Isoäpfelsäure[2]) ihrer Herkunft nach identisch sein müsse, dass aber meine Säure ganz andere Eigenschaften besitze, als die seinige, namentlich bilde jene keine krystallinischen Salze.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1881, S. 87.

[2]) Dies. Journ. [2] 14, 77 u. 19, 168.

In meiner ersten Mittheilung steht allerdings, dass ich keine krystallisirten Salze erhalten habe, jedoch unter Hinzufügung, dass ich die Salze noch nicht genügend habe untersuchen können. In meiner zweiten Veröffentlichung habe ich bereits selbst Mittheilungen über das krystallisirte Silber- und Zinksalz gemacht und bemerkt, dass ich in der Untersuchung der Salze fortzufahren gedächte. Also, dass Hr. Boettinger krystallisirte Salze erhalten hat, ist an und für sich kein Grund, um anzunehmen, dass beide Säuren nicht identisch sind. Wohl aber sprechen die speciellen Angaben Boettinger's über das Verhalten seiner Säure resp. deren Salze nicht für Identität. Nach ihm giebt die Methyltartronsäure weisse krystallinische Niederschläge mit essigsaurem Barium, Chlorcalcium, Bleiacetat, Silbernitrat, Zinknitrat. Das Kalk- und Barytsalz entstehen erst beim Erhitzen der Lösungen. Das methyltartronsaure Barium enthält bei 130° noch ein Molekül Krystallwasser, das im Exsiccator getrocknete Silbersalz ebenfalls.

Die folgenden Versuche habe ich in Folge der Veröffentlichung Boettinger's wiederholt resp. neu angestellt.

Eine wässrige Lösung meiner Säure bis zur schwach sauren Reaction mit Ammoniak neutralisirt (die neutralisirte Lösung enthielt 5 % Säure) giebt mit Chlorcalcium weder in der Kälte, noch in der Wärme einen Niederschlag, wohl aber sowohl mit essigsaurem Barium, als auch mit Chlorbarium und zwar schon in der Kälte. Bei diesen Niederschlägen sowohl, als auch bei dem mit essigsaurem Blei erhaltenen habe ich bei einer 500fachen linearen Vergrösserung nie eine Spur einer ausgebildeten Krystallfläche entdecken können. Wenn die Niederschläge krystallinisch sind, so können sie das höchstens in Form von Sphärokrystallen sein, wie dies z. B. bei dem durch Fällen hergestellten oxalsauren Kalk der Fall ist, dem sie unterm Mikroskope gleichen. Im polarisirten Licht habe ich sie nicht untersuchen können.

Auch das Silbersalz zeigt frisch gefällt unter dem Mikroskope meist keine deutliche Krystallisation, zuweilen, beim Fällen aus verdünnten Lösungen, erhält man jedoch einen Niederschlag, der zum Theil aus mit wohl ausgebil-

deten Pyramidenflächen versehenen Krystallen besteht. Charakteristisch ist, dass sich der Niederschlag (auch der, welcher zum Theil aus den eben erwähnten Krystallen besteht) beim Erwärmen unter Wasser in Nadeln verwandelt, die meist schon mit blossem Auge als solche erkannt werden können. Auch schon beim Stehen des feuchten Niederschlages geht meist diese Umwandlung vor sich. Sehr schön kann man diese Erscheinung beobachten, wenn man eine nicht zu kleine Quantität Isoäpfelsäure aus nicht zu verdünnter Lösung fällt, auf dem Filter auswäscht, etwas von dem Niederschlage mit einem Tropfen Wasser auf den Objectträger bringt und, nachdem man mit dem Deckglas bedeckt hat, über der Flamme (nicht zu wenig) erwärmt. Während vor dem Erwärmen keine Krystallisation, oder wenigstens keine Spur von Nadeln zu erkennen war, hat sich der Niederschlag durch das Erwärmen entweder vollständig oder zum grössten Theil in solche verwandelt.

Ich habe auch jetzt wieder in der Weise, wie früher von mir angegeben, das Silbersalz zum Zweck der Analyse dargestellt, und zwar in zwei Fractionen gefällt. Die Fraction I ist weniger rein, da sie die gelbe Verunreinigung, die der Säure noch anhaftet, zum grössten Theil mit niederreisst. Sie verwandelt sich in Folge dessen auch weniger leicht in die in Nadeln krystallisirende Modification. Fraction II verwandelte sich während des Abpressens vollständig in ein Mehl von Krystallnadeln. Krystallwasser enthielt auch diesmal das Silbersalz nicht.

Angewendet.	Gefunden.	Für $C_4H_4Ag_2O_5$ berechnen sich:
0,6900 Grm. Subst.	0,4248 Grm. Ag = 61,57 % Ag	61,99 % Ag

Auch die erste Fraction, welche analysirt wurde, ohne dass sie sich in Nadeln umgewandelt hatte, verlor beim Trocknen kein Krystallwasser.

Angewendet.	Gefunden.
0,5725 Grm. Subst.	0,3544 Grm. Ag = 61,90 %

Ich habe jetzt auch noch das Barytsalz dargestellt und untersucht.

Isoäpfelsäurelösung wurde mit Barytwasser neutralisirt, mit etwas Alkohol versetzt, einige Zeit stehen gelassen, der weisse Niederschlag abfiltrirt. Derselbe zeigt unter dem Mikroskope keine erkennbare Krystallisation. In etwa der hundertfachen Menge kochenden Wassers löst sich der trockne Niederschlag wieder auf und krystallisirt beim Abdampfen in zum Theil wohl ausgebildeten viereckigen Tafeln mit parallelen Seiten wieder aus. Die Lösung reagirt neutral.

Zum Zweck der Analyse wurde das durch Fällung erhaltene Barytsalz einmal umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Wie sich bald herausstellte, verliert das Barytsalz schon über Schwefelsäure leicht Krystallwaser. Ich feuchtete in Folge dessen das getrocknete Salz nochmals mit Wasser an und liess es an der Luft trocknen. Bevor ich es zur Analyse verwendete, überzeugte ich mich, dass es auch bei 48stündigem Stehen an der Luft sein Gewicht nicht mehr veränderte.

Angewendete Substanz.	Gefunden: durch Trocknen bei 120°—130° erhaltener Verlust.	Gefunden: durch Glühen und Befeuchten mit kohlens. Ammon.
0,8187	0,0910 Grm. H_2O = 11,12 % H_2O	0,5259 Grm. $BaCO_3$ = 0,3652 Grm. Ba = 44,66 % Ba

Einem Salze von der Zusammensetzung $C_4H_4BaO_5 + 2H_2O$ entsprechen 11,81 % H_2O und 44,88 % Ba.

Das vorhandene Salz wurde noch einmal umkrystallisirt, die erste und zweite Fraction besonders gesammelt und das an der Luft getrocknete Salz nochmals analysirt.

I. Fraction.

Angewendete Substanz.	Gefunden: durch Trocknen bei 130° erhaltener Verlust.	Gefunden: durch Glühen und Befeuchten mit kohlens. Ammon.
0,7680	0,0868 Grm. H_2O = 11,30 % H_2O	0,4950 Grm. $BaCO_3$ = 0,3441 Grm. Ba = 44,80 % Ba

II. Fraction.

0,6079	0,0662 Grm. H_2O = 10,97 % H_2O	0,3932 Grm. $BaCO_3$ = 0,2733 Grm. Ba = 44,96 % Ba

Der Barytgehalt entspricht also vollständig dem aus der Formel berechneten Gehalte; der Wassergehalt ist bei allen drei Analysen etwas zu niedrig gefunden. Es wurde immer getrocknet, bis sich das Gewicht nur noch unmerklich änderte, was nach etwa 3 Stunden erreicht wurde. Sein Aussehen veränderte das Salz bei dieser Temperatur nicht. Wahrscheinlich ist die Ursache vom zu niedrigen Befunde des Wassergehaltes die Hygroskopicität des getrockneten Salzes. Bei einstündigem Stehen an der Luft hatte dasselbe wieder 3 Proc. Wasser angezogen.

Bei meiner vor etwa 2 Jahren erfolgten letzten Mittheilung über die Isoäpfelsäure sprach ich die Absicht aus, die Untersuchung fortzusetzen. Durch eine Veränderung in meiner Stellung wurde mir jedoch bald die Fortsetzung unmöglich gemacht. Nur Folgendes gelang damals noch zur Ausführung.

Isoäpfelsäure wurde aus Wasser umkrystallisirt, zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Diese Säure schmolz im capillaren Rohre bei etwa 140° unter lebhafter Gasentwicklung. Im Polarisationsapparate zeigte eine 10procentige Lösung im 100 Mm.-Rohr keine nachweisbare Drehung der Polarisationsebene. Die geringe beobachtete Drehung 0,03° nach links liegt vollständig innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

Diese umkrystallisirte Säure wurde in ein Kölbchen gebracht, durch Erhitzen im Oelbade auf 170° zerlegt[1]) und die entweichende getrocknete Kohlensäure im Liebig'schen Kaliapparat aufgefangen. Der saure, syrupartige, geruchlose Rückstand wurde mit kohlensaurem Zink gekocht, das Filtrat zur Krystallisation eingedampft, und das auskrystallisirte milchsaure Zink möglichst quantitativ gesammelt, zwischen Fliesspapier getrocknet und gewogen.

---

[1]) Boettinger giebt an, dass sich seine Säure erst bei 178° vollständig zerlegt. Obiger Versuch ist vor zwei Jahren angestellt, und ich will jetzt nicht bestimmt behaupten, dass im Verlauf des Versuchs die Temperatur nicht auch einmal über 170° gestiegen ist.

Angew. Isoäpfelsäure.	Erhalten.
1,6630 Grm.	0,5299 Grm. CO_2
	1,705 Grm. $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$
	= 1,033 Grm. $C_3H_6O_3$

Unter der Voraussetzung, dass die Isoäpfelsäure sich geradeauf in Milchsäure und Kohlensäure spaltet, beträgt die berechnete Ausbeute:

0,546 Grm. CO_2
1,117 „ $C_3H_6O_3$.

Die Uebereinstimmung der gefundenen mit der berechneten Menge kann kaum besser sein.[1])

Endlich habe ich noch versucht, zwei Atome Brom in das Molekül der Isobernsteinsäure einzuführen.

5 Grm. Isobernsteinsäure wurden zu diesem Zwecke mit 5—10 Ccm. Wasser und 14 Grm. Brom in ein Glasrohr eingeschmolzen und im Wasserbade 6 Stunden lang erhitzt. Die Bromschicht war verschwunden, in der Röhre zeigten sich einzelne kleine Krystalle. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Kohlensäure, und beim Ausgiessen gesteht der ganze Röhreninhalt unter Aufbrausen zu einem, von etwas freiem Brom gelb gefärbten Krystallbrei. Die Krystalle bilden zum Theil schon mit blossem Auge erkennbare Würfel mit abgestumpften Ecken oder Kanten: Formen, wie sie Tollens und Philippi[2]) bei der α-Dibrompropionsäure beschrieben haben. Eine Brombestimmung nach der Carius'schen Methode in der erhaltenen umkrystallisirten Säure beseitigt jeden Zweifel daran, dass sich durch die Einwirkung von 2 Atomen Brom auf ein Molekül Isobernsteinsäure

[1]) Von dem erhaltenen Zinksalz wurde, nachdem es noch einmal umkrystallisirt worden war, auch eine Wasser- und eine Zinkbestimmung ausgeführt. Eine vollständige Analyse habe ich schon früher mitgetheilt.

Angewend. Substanz.	Gefunden.		Der Formel $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$ entsprechen:
0,6428	0,1165 Grm. H_2O	0,1755 Grm. ZnO	18,18 % H_2O
	= 18,13 % H_2O	= 0,1408 Grm. Zn	21,89 „ Zn
		= 21,90 % Zn	

[2]) Lieb. Jahresber. 1873, S. 549.

bei dem innegehaltenen Verfahren Dibrompropionsäure und Kohlensäure gebildet hatten.

Angewendete Substanz.	Erhalten.
0,4178	0,6800 Grm. AgBr = 0,2894 Grm. Br = 69,27 % Br

Die Verbindung CH_3CBr_2COOH enthält: 68,90 % Br.

Der Schmelzpunkt der α-Dibrompropionsäure liegt bei 61°, ich fand jedoch trotz mehrmaligen Umkrystallisirens denselben nicht höher, als 58°.

Es ist gewiss wünschenswerth, dass die Untersuchung über die Identität oder Nichtidentität der von Boettinger und mir dargestellten Säuren fortgesetzt wird; meinem jetzigen Wirkungskreise liegt der Gegenstand viel zu fern, als dass ich an eine derartige Fortsetzung denken könnte.

Proskau, März 1881.

Notizen;

von

E. Drechsel.

1) Ueber krystallisirtes Guanin.

Bekanntlich wird das Guanin in den Lehrbüchern als ein amorphes Pulver beschrieben, welches im Gegensatze zu Hypoxanthin und Xanthin in Ammoniak unlöslich sei. Wie mir indessen genauere Versuche ergeben haben, ist das Guanin in Ammoniak ebenfalls, wenn auch nur schwer löslich, und kann aus dieser Lösung sogar krystallisirt erhalten werden. Man verfährt am besten so, dass man eine verdünnte salzsaure Lösung von Guanin mit wenig überschüssigem Ammoniak fällt, den Niederschlag abfiltrirt und gut auswäscht. Alsdann erwärmt man in einem Kolben eine grössere Menge starker Ammoniakflüssigkeit auf ca. 30° bis 35°, so dass noch keine Gasentwicklung eintritt, und fügt

nun den feuchten Guaninniederschlag in kleinen Antheilen hinzu, indem man jedesmal gut umschüttelt. Das Guanin löst sich hierbei allmählich in dem Ammoniak auf, und wenn nichts mehr gelöst wird, filtrirt man ab und lässt das Ammoniak allmählich an der Luft verdunsten. In dem Maasse, als letzteres geschieht, scheidet sich das Guanin in mehr oder weniger deutlichen Krystallen aus, deren Form indessen nicht bestimmt werden konnte; dieselben scheinen aber rhombische Nadeln und Tafeln zu sein. Dass diese Krystalle wirklich Guanin sind, ergiebt sich daraus, dass die Lösung derselben in Salzsäure alle die neuerdings von Capranica angegebenen, für Guanin charakteristischen Reactionen mit Pikrinsäure etc. zeigt.

2) Eine Modification der Pettenkofer'schen Reaction auf Gallensäuren.

Nach Pettenkofer lassen sich bekanntlich die Gallensäuren leicht erkennen, wenn man die Lösung derselben in conc. Schwefelsäure mit einer kleinen Menge Rohrzucker versetzt und erwärmt; es tritt alsdann bei Gegenwart der genannten Säuren eine intensiv rothe Färbung ein. Hat man nur kleine Mengen Substanz zur Verfügung, so bietet die Anstellung dieser Reaction insofern gewisse Schwierigkeiten dar, als es nicht leicht ist, einen Ueberschuss von Zucker zu vermeiden; ein solcher wirkt aber sehr störend, da die braune Farbe, welche eine schwefelsaure Zuckerlösung beim Erwärmen annimmt, unter Umständen eine schwache Röthung vollständig verdecken kann. Viel zweckmässiger ist es deshalb, anstatt der conc. Schwefelsäure conc. syrupdicke Phosphorsäure zu der möglichst concentrirten Lösung der gallensauren Alkalien zu setzen, und zwar so viel, dass die Flüssigkeit schwach syrupartig ist, etwas Rohrzucker hinzuzufügen und das Ganze in einem Probirröhrchen in einem Kölbchen mit siedendem Wasser zu erhitzen. Sind auch nur Spuren von Gallensäure zugegen, so tritt schon nach kurzem Erhitzen eine prachtvoll rothe bis purpurviolette Färbung ein, selbst wenn der Zucker in ziemlich grossem Ueberschusse vorhanden

ist; durch Phosphorsäure wird nämlich der Zucker viel weniger leicht angegriffen, als durch Schwefelsäure.

3) Ueber Calomel.

Bringt man Calomel in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so löst sich dasselbe bei gelindem Erwärmen leicht auf, indem sich Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxydul bilden. Eine Lösung von Quecksilberchlorid wird aber durch salpetersaures Quecksilberoxydul nur dann nicht gefällt, wenn gleichzeitig überschüssiges salpetersaures Quecksilberoxyd zugegen ist.

Blumenlese modern-chemischer Aussprüche.

(Mitgetheilt von **H. Kolbe.**)

7.

Chemische Stilproben. — „**Formeln,** welche diese „Körper vom verdoppelten Wassertypus **ableiten,** und (welche) „Atomgruppen .... als zweiatomige Radikale **annehmen.**“ (Kekulé, Lehrbuch II, 3).

„**Formeln,** selbst wenn **sie** dieselbe Gruppirung der „Atome **annehmen.**“ (Kekulé, Lehrbuch II, 246.)

„... Die von der typischen **Formel** als Radikal **ange-** „**nommene** Atomgruppe.“ (Kekulé, Lehrbuch II, 247).

„**Ansichten,** welche den Kohlenstoff als vierwerthiges „Element **ansehen.**“ (Kekulé, Lehrbuch II, 249).

„Die **Formeln** von Kolbe .... **schreiben** O = 8“ (Kekulé, Lehrbuch II, 248).

„Man überzeugt sich leicht, dass die von Kolbe in der „letzten Zeit gebrauchten **Formeln** .... auch noch diese „Schreibweise .... **benutzen,** während **sie** den typischen „Wasserstoff der Alkohole selbst in derselben Weise **schrei-** „**ben** etc.“ (Kekulé, Lehrbuch II, 248).

Die Formeln benutzen eine Schreibweise! Die

Formeln schreiben! Die Ansichten sehen an! welches Deutsch! (H. K.)

„Die zweite **Kategorie** von Metamorphosen, welche alle „einbasischen aromatischen Säuren erfahren können, **beruht „auf** Veränderungen im Benzolrest" (Kekulé, Chemie der „Benzolderivate II, 119).

„Die wichtigsten **Isomerien** der durch Veränderung „von einer Seitenkette entstandenen aromatischen Substanzen „sind sämmtlich sehr leicht verständlich. Sie sind wesentlich „zweierlei Art und können auf zwei wesentlich verschiedene „Ursachen zurückgeführt werden, die man als **Ketten-Iso-„merie** (! H. K.) und **Ortsisomerie** (! H. K.) unterschei-„den kann. Bei einer grossen Anzahl dieser **Isomerien** „liegt die Ursache der **Isomerie** darin, dass die empirisch „gleich zusammengesetzten Substanzen verschieden consti-„tuirte **Kohlenstoffskelette** (sic! H. K.) enthalten. Die „**Isomerie** erklärt sich dann leicht, wenn man sich an „die Constitution der Kohlenwasserstoffe erinnert, von wel-„chen die betreffenden Substanzen sich ableiten" (Kekulé, Chemie der Benzolderivate, II, 8).

Ich meine, unklarer und ungeschickter kann man sich nicht ausdrücken. (H. K.)

„Die zahlreichen **Isomerieen** der einbasischen aromati-„schen Säuren sind sämmtlich sehr leicht verständlich. Ein-„zelne **Arten der Isomerie** ergeben sich direct aus dem eben „Mitgetheilten; man sieht leicht, dass eine **Vermehrung der „Seitenketten** in Bezug auf Zusammensetzung denselben „Effect hervorbringen kann, wie die **Verlängerung einer „vorhandenen,** mag nun diese **Verlängerung** in der **sauren „Seitenkette,** oder in einem als **Seitenkette** mit dem „Benzolkern verbundenen Alkoholradikal stattfinden; und „weiter, dass die **Verlängerung eines solchen Alkohol-„radikals** für die Gesammtzusammensetzung gleichwerthig „ist mit der **Verlängerung der sauren Seitenkette**" (Ke-kulé, Chemie der Benzolderivate, II, 111).

Obige Stilproben von Kekulé sind ein sehr bedenkliches Zeichen der hochgradigen Verwilderung, welche in

unserer Wissenschaft Platz gegriffen hat. Wenn ein durch seine Leistungen als chemischer Experimentator angesehener Mann so schreibt, dann kann es nicht Wunder nehmen, dass seine Schüler es nicht besser machen, und dass auch Solche von dieser Fäulniss inficirt werden, welche sonst gute, allgemeine Bildung genossen haben.

Jene Stilproben lassen zugleich nicht geringe Verwilderung im Denkvermögen erkennen. Ist schon die angebliche Vorstellung von „Ketten“, und „Seitenketten“ in chemischen Verbindungen ein durch Malen zu Papier gebrachtes Phantasiegebilde, womit der nüchterne, auf dem Boden exact-chemischer Forschung stehende Gelehrte absolut keinen Begriff verbinden kann, so ist die Bezeichnung **„saure Seitenkette“** geradezu absurd. — Nichts steht hiernach im Wege, die drei Atome Nitryl (NO_2), welche nach Kekulé's Sprechweise Seitenketten der Pikrinsäure sind, **„bittere Seitenketten“** zu nennen. — Das Gleiche gilt von Kekulé's sogenannter Verlängerung der Seitenketten. Wer nicht erräth, was damit gemeint ist, kann sich vorstellen, dass diese Verlängerung etwa vor sich geht, wie das Verlängern eines Tubus durch Ausziehen.[1])

(Fortsetzung folgt.)

---

[1]) In der Bd. 23, S. 444 citirten Festrede sagt Du Bois-Reymond S. 26 Folgendes: *„Auch die Beschäftigung mit der speculativen Philosophie und der grosse Platz, den diese im deutschen Geistesleben lange einnahm, ist zu den Umständen zu zählen, die unserer sprachlichen Entwickelung geschadet haben. Sie hat die Deutschen daran gewöhnt, ungenau Gedachtes, locker Geschlossenes, mitunter Sinnloses, unter dem Schutz orakelhafter Dunkelheit und einer sinnverwirrenden Kunstsprache als tiefe Weisheit sich bieten zu lassen. Sie hat sie in dem Fehler bestärkt, zu dem sie ohnehin neigen, ihre Gedanken nicht zu voller Schärfe auszuarbeiten und bei deren Ausdruck gleichsam mit einer ersten Annäherung sich zu begnügen.“* —

Setzt man an Stelle von: „speculativer Philosophie“ die Worte: speculative Chemie, an Stelle von „im deutschen Geistesleben“ die Worte: im Geistesleben deutscher Chemiker, und an Stelle von: „die Deutschen“ die Worte: die modernen deutschen Chemiker, so passt das Gesagte haarscharf auf die chemischen Speculationen und die chemische Sprache von Kekulé und seiner Schule.

Versuch einer Bestimmung des Reactionswerthes der Componenten der Alkohole und Säuren;

von

N. Menschutkin.

Die Lehre von den Beziehungen zwischen Zusammensetzung der chemischen Verbindungen und ihren Eigenschaften bildet von je her einen wichtigen Theil der allgemeinen Chemie. Indem wir gewisse Klassen von Verbindungen („Functionen“ nach Berthelot) unterscheiden, bedienen wir uns meistentheils ihrer Zusammensetzung zu ihrer Definition. So werden z. B. die Säuren, die sauerstoffhaltigen Basen, sowie die Alkohole durch die Fähigkeit, Salze resp. zusammengesetzte Aether zu bilden, gekennzeichnet. Diese Eigenschaft der genannten Körperklassen beruht auf dem Vorhandensein von Wasserstoffatomen, welche bei der Salz- resp. Aetherbildung als Wasser eliminirt werden. Säuren und Basen sind mit verschiedener Fähigkeit, Salze zu bilden, begabt. Die Untersuchung der Neutralisationswärme der Säuren und Basen giebt uns ein Mittel ab, diese Verschiedenheiten in dem salzbildenden Vermögen der Säuren und Basen streng festzustellen und durch Zahlen auszudrücken.

Für die organischen Verbindungen, z. B. die Alkohole, ist die thermochemische Methode aus mehreren Gründen kaum anwendbar. Theils sind bei der Wechselwirkung der organischen Verbindungen die thermischen Effecte klein, auch findet selten directe Einwirkung statt; ferner werden viele organische Verbindungen unter Wärmeabsorption gebildet; manchmal ist die Einwirkung nicht vollständig und durch entgegengesetzte Reactionen begrenzt. Solche und andere Gründe hindern eine allgemeine Anwendung der thermochemischen Methode zur Untersuchung der organischen Verbindungen.

Die Frage, ob man zu diesem Zwecke andere Methoden, als die thermochemische, anwenden könnte, scheint mir bejaht werden zu können. Bei der thermochemischen Methode

wird die Einwirkung der Substanzen bezüglich der dabei stattfindenden thermischen Effecte untersucht; bei den organischen Verbindungen könnte man irgend ein anderes Merkmal, welches wichtig genug ist und die Reaction begleitet, wählen. Ein solches Merkmal ist bei den Reactionen, deren Verlauf abgegrenzt ist, die Quantität des sich bildenden Produktes. Die Reaction, welche zu einer solchen Anwendung vorzüglich geeignet scheint, ist die Einwirkung der Alkohole und der organischen Säuren in molecularem Verhältniss. Die Aetherbildung hat, wie bekannt, eine Grenze, und ihr Verlauf, wie sich aus den Untersuchungen von Berthelot, sowie den meinigen, ergiebt, ist von der Zusammensetzung, Isomerie u. dergl. m. der Alkohole und Säuren abhängig. Wir werden versuchen, dieselbe zur Bestimmung des Reactionswerthes der Componenten der Alkohole und Säuren zu verwenden. Gewiss können die erhaltenen Resultate nur zur Beurtheilung einer einzigen Reaction, der Aetherbildung, angewandt werden. Indessen, wenn mit der Zeit auch andere Processe auf ähnliche Weise studirt werden und ähnliche Resultate liefern, wird es möglich sein, aus ihnen allgemeine Regeln abzuleiten.

Wenn man die Aetherbildung zwischen Alkoholen und Säuren derartig verfolgt, dass man alle Alkohole mit einer und derselben Säure (z. B. der Essigsäure) und alle Säuren mit einem und demselben Alkohol (z. B. Isobutylalkohol) ätherificirt, bei vollkommener Gleichheit der Bedingungen, sowohl der physikalischen (Homogenität des Systems, Temperatur), als der chemischen (chemische Masse), so muss man die Verschiedenheiten in der Aetherificirung den Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der zu ätherificirenden Verbindungen zuschreiben. Indem man systematisch die Zusammensetzung der Alkohole und Säuren verändert, sieht man regelmässige Veränderungen in der Geschwindigkeit oder in der Grenze der Aetherificirung eintreten. Die Methode der Bestimmung des Reactionswerthes der Componenten der Alkohole und Säuren besteht somit darin, dass man die Differenzen in der Zusammensetzung der Alkohole und der Säuren durch die Differenzen in der Anzahl der Moleküle

des sich bildenden Aethers ausdrückt. Es müssen also zwei Einheiten ausgewählt werden: die eine zum Vergleich der Zusammensetzung der Alkohole und der Säuren; die andere Einheit zum Vergleich ihrer Aetherificirung.

Die Wahl der Aetherificirungseinheit ist nicht schwer. Zum Vergleich der Aetherificirungsdata der Alkohole werden wir uns derjenigen für den Methylalkohol bedienen. Diese Wahl ist dadurch berechtigt, dass der Methylalkohol die grösste Geschwindigkeit, sowie die höchste Grenze der Aetherificirung unter allen Alkoholen zeigt.[1]) Ebenso scharf unterscheidet sich die Aetherificirung der Ameisensäure von den anderen Säuren und wird zum Vergleich ihrer Aetherificirung erwählt. Die Ameisensäure zeigt die grösste Geschwindigkeit und die kleinste Grenze der Aetherificirung unter allen Säuren.

Dieselben Verbindungen, Methylalkohol und Ameisensäure, erweisen sich als glücklich gewählt, um auch als Zusammensetzungseinheit für Alkohole resp. Säuren zu dienen. Es wird hiermit die Entwicklung der Methode, den Reactionswerth der Componenten der organischen Verbindungen zu bestimmen, fern von den Hypothesen über die Constitution der organischen Verbindungen gehalten. Vergleicht man die Zusammensetzung der einatomigen primären Alkohole mit der des Methylalkohols $CH_3(HO)$, so können sie durch die allgemeine Formel $R.CH_2(HO)$ ausgedrückt werden, worin $CH_2(HO)$ die Constante der Zusammensetzung der primären Alkohole (der erste Rest des Methylalkohols) und R die Variable der Zusammensetzung ist, bestehend aus den einatomigen Resten der Kohlenwasserstoffe. Die Constante und die Variable der Zusammensetzung nenne ich die Componenten der organischen Verbindungen. In den secundären Alkoholen, $R_2CH(HO)$, ist die Constante: $CH(HO)$ (zweiter Rest des Methylalkohols) und die beiden Variabeln R; desgleichen in den tertiären Alkoholen, $R_3C(HO)$, giebt es drei Variabeln neben der Constante $C(HO)$, dem dritten

[1]) In homogenen Systemen: nicht-homogene Systeme können höhere Grenzen zeigen.

Reste des Methylalkohols. Die Zusammensetzung der Säuren lässt sich auch, wie bekannt, auf die der Ameisensäure, $H.CO_2H$, zurückführen: die einbasischen Säuren entsprechen der Formel RCO_2H, wobei CO_2H die Constante ist, welche den Rest der Ameisen- oder Kohlensäure darstellt, und R die Variable der Zusammensetzung ist.

Wenn wir einen Vergleich der Zusammensetzung, sowie der Aetherificirung der verschiedenen Alkohole mit denen des Methylalkohols, und dasselbe mit den Säuren in Beziehung auf die Ameisensäure vornehmen, so bekommen wir für die Alkohole, sowie für die organischen Säuren, zwei Reihen von Daten. Die erste Reihe wird die Differenzen in der Zusammensetzung der Alkohole und des Methylalkohols, oder der Säuren und der Ameisensäure, enthalten. In der zweiten Reihe finden wir die diesen Differenzen in der Zusammensetzung entsprechenden Verschiedenheiten in der Aetherificirung, d. h. in der Anzahl der Moleküle der neutralisirten Säure oder des sich bildenden Aethers. Es wird somit möglich, den Reactionswerth der Componenten der Alkohole und Säuren für die Aetherbildung durch Zahlen auszudrücken.

I. Ueber den Reactionswerth der Componenten der Alkohole.

Zwei Merkmale sind besonders bei der Aetherificirung der Alkohole mit den Säuren charakteristisch: nämlich die Geschwindigkeit der Reaction in der Zeiteinheit, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher das System dem Gleichgewichte, dem zweiten Merkmale, der Grenze, entgegenschreitet. Die Anfangsgeschwindigkeit wird durch die Quantität der zu Ende der ersten Stunde neutralisirten Menge Säure bestimmt. Bei allen Versuchen treten eine gleiche Anzahl der Moleküle der einatomigen Alkohole und der Essigsäure in Wechselwirkung. Um die Aetherificirungsdata aller Alkohole mit denen des Methylalkohols zu vergleichen, setzen wir die Grenze des „methylessigsauren“ Systems = 100, d. h. aus einer gleichen Anzahl Moleküle des Methylalkohols und der Essigsäure (in diesem Falle aus je 144 Molekülen) werden

100 Moleküle in der Periode des Gleichgewichts neutralisirt. Von diesen 100 Molekülen werden 80 Moleküle schon in der ersten Stunde neutralisirt. Die Aetherificirungsdata des Methylalkohols sind somit folgende: 100 für die Grenze und 80 für die Geschwindigkeit.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Alkohole und der des Methylalkohols erscheinen die ersteren als aus dem Methylalkohol entstanden durch Substitution des Wasserstoffs des Methylalkohols mittelst verschiedener Radicale. Bei einer solchen Substitution wird ausnahmslos das Aetherificirungsvermögen der Alkohole verringert; die Bedingungen, welche diese Abnahme beherrschen, werden wir weiter unten kennen lernen. Es folgt somit, dass der Wasserstoff im Methylalkohol und den Alkoholen das Element ist, welches das grösste Aetherificirungsvermögen verursacht.

Einatomige Alkohole.

1. Primäre Alkohole. Nach der allgemeinen Formel $R.CH_2(HO)$ zusammengesetzt, enthalten sie die Constante $CH_2(HO)$ und eine Variable R, bestehend aus den Resten verschieden zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe. Wir werden zunächst versuchen, den Reactionswerth der Variablen R in den verschiedenen Gruppen der primären Alkohole, und zwar zunächst der normalen primären Alkohole, zu bestimmen.

Der Reactionswerth der Variabeln der Alkohole wird ermittelt, indem man diese Variable als Zusammensetzungsdifferenz des betreffenden Alkohols, verglichen mit dem Methylalkohol, darstellt und sie durch die Differenzen der Anzahl Moleküle der ätherificirten Säure charakterisirt. Folgende sind die Aetherificirungsdata der primären normalen Alkohole[1]):

[1]) Das Beobachtungsmaterial, welches in dieser Untersuchung zusammengestellt wird, wurde z. Thl. in abgekürzter Form in den Berichten der chem. Gesellschaft zu Berlin veröffentlicht. In extenso erscheint die experimentale Arbeit in den Annales de chimie et de physique. In vorliegende Untersuchung sind viele noch nicht publicirte Versuche mit aufgenommen.

		Geschwindigkeit.	Grenze.
Methylalkohol	$H.CH_2(HO)$	80	100
Aethylalkohol	$CH_3.CH_2(HO)$	67,3	95,6
Propylalkohol	$C_2H_5.CH_2(HO)$	66,9	96,0
Norm. Butylalkohol	$C_3H_7.CH_2(HO)$	67,4	96,6
Norm. Octylalkohol	$C_7H_{15}.CH_2(HO)$	67,0	?

Da das Octylessigsäuresystem im Grenzzustande nicht homogen ist, so wurde dessen Grenzwerth nicht in die Tabelle aufgenommen.

Aus dieser Tabelle kann man den Reactionswerth der Variablen der normalen primären Alkohole bestimmen. Diese Variablen stellen die ersten Reste der normalen Grenzkohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2}, vor.

		Reactionswerthe	
		Geschwindigkeit.	Grenze.
Methyl	CH_3	— 12,7	— 4,4
Aethyl	$CH_3(CH_2)$	— 13,1	— 4,0
Norm. Propyl	$CH_3(CH_2)_2$	— 12,6	— 3,4
Norm. Heptyl	$CH_3(CH_2)_6$	— 13,0	?

Die Reactionswerthe dieser Variabeln sind mit einem Minuszeichen begleitet, entsprechend dem Decrement in der Anzahl der Moleküle der ätherificirten Säure, welches die Substitution des Wasserstoffs des Methylalkohols durch diese Reste hervorruft. Der grösseren Strenge wegen sollte man hinzufügen: der primären Substitution des Wasserstoffs, da der Reactionswerth der Variabeln auch mit der Ordnung der Substitution sich verändert. Die Tabelle zeigt, dass bei der primären Substitution des Wasserstoffs im Methylalkohol der Reactionswerth der ersten Reste normaler Grenzkohlenwasserstoffe nahezu derselbe ist, was übrigens nach dem Verhalten der normalen Alkohole vorauszusehen war. Da diese Reactionswerthe die kleinsten Decremente vorstellen, so folgt, dass der chemische Charakter dieser Variabeln, in Bezug auf die Aetherificirung der Alkohole, am nächsten dem des Wasserstoffs steht.

Bei gleicher Zusammensetzung der Variabeln wird deren Reactionswerth durch die Isomerie beeinflusst. Die Variabeln normaler Structur, deren Reactionswerth oben be-

sprochen ist, können durch die Formel CH_2R ausgedrückt werden, wobei R der Rest des normalen Grenzkohlenwasserstoffs ist. Die anderen Variabeln in den primären Alkoholen können noch die Formel CHR_2, sowie CR_3 vorstellen, wobei, wie gewöhnlich, $R = C_nH_{2n+1}$ ist. Es erübrigt, für die weiter aufzuführenden Alkohole und Säuren den Einfluss der Isomerie allseitig zu zeigen; bei den primären Alkoholen wurde nur ein einziger Isomeriefall untersucht, nämlich der Isobutylalkohol. Wir geben die Aetherificirungsdata dieses Alkohols, den aus diesen Daten ermittelten Reactionswerth des Isopropyls und zum Vergleich den des Propyls.

		Geschwindigk.	Grenze.
Isobutylalkohol	$C_3H_7 . CH_2(HO)$	64,6	96,6
		Reactionswerthe.	
Isopropyl	$(CH_3)_2CH$	— 15,4	— 3,4
Propyl	$CH_3 . CH_2 . CH_2$	— 12,6	— 3,4

Der Einfluss der Isomerie ist also verhältnissmässig gering. Die Reactionswerthe beider Reste sind für den Grenzzustand identisch, nur in der Geschwindigkeit zeigt sich ein kleiner Unterschied zum Nachtheil des Isopropyls. Aus dem Nachfolgenden kann der Schluss gezogen werden, dass die Isomerie der Variabeln nicht oder wenig auf die Grenze der Aetherificirung, dagegen (mitunter sehr stark) auf die Geschwindigkeit, mit der der Grenzzustand erreicht wird, influirt.

Bei Betrachtung des Reactionswerthes der Variabeln in den ungesättigten Alkoholen muss ich wieder auf die Hauptrolle des Wasserstoffs bei der Aetherificirung aufmerksam machen. Die ungesättigten primären Alkohole zeigen eine Abnahme in der Fähigkeit, Aether zu bilden, im Vergleich mit den Grenzalkoholen.

Folgende Tabelle giebt die Aetherificirungsdata des Allyl-, Propargyl- und des Benzylalkohols und die Reactionswerthe des Vinyls, des Acetenyls und des Phenyls. Zum Vergleich füge ich von den früher ermittelten Reactionswerthen den des Aethyls bei:

		Geschwindigk.	Grenze.
Allylalkohol	$C_2H_3 . CH_2 (HO)$	51,9	85,3
Propargylalkohol[1])	$C_2H . CH_2 (HO)$	29,5	?
Benzylalkohol	$C_6H_5 . CH_2 (HO)$	54,6	87,3
		Reactionswerthe.	
Vinyl	C_2H_3	— 28,1	— 14,7
Acetenyl	C_2H	— 50,5	?
Phenyl	C_6H_5	— 25,2	— 12,7
Aethyl	C_2H_5	— 13,1	— 4,0

Das Decrement der Geschwindigkeit, sowie der Grenze, wächst rasch in dem Reactionswerthe der Reste von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Mangel am Beobachtungsmaterial lässt nicht den Einfluss der „ungesättigten" Zusammensetzung auf den Reactionswerth der Reste bestimmen; bei den secundären Alkoholen werden wir noch einmal diese Frage erörtern.

Gedenken wir jetzt der Substitution des Wasserstoffs durch die Haloïde und dessen Einfluss auf die Aetherificirung der Alkohole. Wie wir oben gesehen haben, vermindert sich in Folge der Substitution des Wasserstoffs im Methylalkohol durch Kohlenwasserstoffreste das Vermögen der Alkohole zur Aetherificirung. Da die Einführung der Haloïde in diese Kohlenwasserstoffreste den Charakter der Reste noch mehr von dem des Wasserstoffs entfernt, so muss dieselbe demnach auf das Aetherificirungsvermögen schwächend einwirken. Das Experiment bestätigt das Gesagte. Die Versuche wurden mit dem Monochlorhydrin des Glycols, $CH_2Cl . CH_2 (HO)$, und dem Dibromhydrin des Glycerins (aus Allylalkohol und Brom erhalten), $CH_2Br . CHBr . CH_2(HO)$, ausgeführt. Diese beiden Verbindungen erweisen sich als wenig geeignet für Aetherificirungsversuche, da sie beim Erwärmen sich zersetzen, was die Bestimmung der Grenze unsicher,

[1]) Den Propargylalkohol verdanke ich der grossen Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Louis Henry. Der Siedepunkt wurde bei 112° bis 115° angegeben. Die Grenze ist nicht bestimmbar, da der Alkohol beim Erhitzen stark braun wird.

sogar unmöglich macht. In der nächsten Tabelle sind die Aetherificirungsdata dieser Verbindungen angeführt, sodann die Reactionswerthe der Reste CH_2Cl und $C_2H_3Br_2$ berechnet und zum Vergleiche die Reactionswerthe des Methyls und des Aethyls beigefügt.

	Geschwindigk.	Grenze.
$CH_2Cl.CH_2(HO)$	70,3	71,8 (?)
$CH_2Br.CHBr.CH_2(HO)$	22,3	?

	Reactionswerthe.	
CH_2Cl	— 9,7	— 28,2
$CH_2Br.CHBr$	— 57,7	?
CH_3	— 12,6	— 4,4
C_2H_5	— 13,1	— 4,0

Diese Tabelle zeigt, wie gross der ungünstige Einfluss der Substitution ist, und dass derselbe mit der Anzahl der Atome des Haloïds wächst.

In Bezug auf den Reactionswerth der Variabeln der primären Alkohole ist unser Beobachtungsmaterial durchmustert, und wir können uns zur Besprechung des Reactionswerthes der Constante $CH_2(HO)$ wenden. Vorerst aber einige Worte über diejenigen Eigenschaften der Alkohole, welche mit dieser Constante in Beziehung stehen.

Indem wir die Aetherificirungsdata der Alkohole bestimmen, untersuchen wir eigentlich die Fähigkeit der Alkohole, unter Wasseraustritt sich mit den Säuren zu verbinden. Diese Fähigkeit, eine allgemeine Eigenschaft der Alkohole, ist in ihrer Formel durch die ihnen eigenthümliche Constante ausgedrückt. Die Anwesenheit verschiedener Variabeln in den Alkoholen, welche verschiedenen Einfluss ausüben, bewirkt, dass auch in verschiedenen Alkoholen diese Fähigkeit eine andere ist. Für den Methylalkohol ist der Reactionswerth der Constante oder der Verbindungscoëfficient = 80 für die Geschwindigkeit und 100 für die Grenze. Die Aetherificirungsdata anderer Alkohole, bezogen auf diese Einheit, geben deren Verbindungscoëfficienten. Ein unmittelbarer Vergleich der Aetherificirungsdata der Alkohole giebt uns den Reactionswerth ihrer Constante oder den Ver-

bindungscoëfficienten. Die Aetherificirungsdata der primären Alkohole (s. oben) seien noch einmal in folgender Tabelle zusammengestellt:

		Verbindungscoëfficienten.	
		Geschwindigk.	Grenze.
Methylalkohol	$H.CH_2(HO)$	80	100
Aethylalkohol	$CH_3.CH_2(HO)$	67,3	95,6
Propylalkohol	$C_2H_5.CH_2(HO)$	66,9	96,0
Norm. Butylalkohol	$C_3H_7.CH_2(HO)$	67,4	96,6
Isobutylalkohol	$C_3H_7.CH_2(HO)$	64,6	96,6
Norm. Octylalkohol	$C_7H_{15}.CH_2(HO)$	67,0	?
Allylalkohol	$C_2H_3.CH_2(HO)$	51,9	85,3
Propargylalkohol	$C_2H.CH_2(HO)$	29,5	?
Benzylalkohol	$C_6H_5.CH_2(HO)$	54,6	87,3

Diese Tabelle zeigt, dass die Verbindungscoëfficienten der primären Alkohole nicht identisch sind, sogar für diejenigen, die der Structur nach einander am nächsten stehen, und dass dieselben sich unter dem Einflusse der Variabeln verändern.

Obgleich ich der Untersuchung der Isomerie der Alkohole, als vom verschiedenen Reactionswerthe ihrer Componenten herrührend, eine besondere Abhandlung zu widmen gedenke, so kann ich doch nicht umhin, darauf hinzuweisen, dass die Verbindungscoëfficienten der Alkohole zu einer Definition der Klassen isomerer Alkohole dienen können. Die primären Alkohole sind diejenigen, welche die höchsten Verbindungscoëfficienten unter allen Alkoholen zeigen: für die „Grenzalkohole“ ist der Verbindungscoëfficient etwa 95 für die Grenze, während die Geschwindigkeit sich mit der Isomerie der Variabeln verändert. Für die ungesättigten Alkohole ist der Verbindungscoëfficient etwa 85 für die Grenze und veränderlich für die Geschwindigkeit.

Die Aufgabe der Bestimmung des Reactionswerthes der Componenten der primären Alkohole ist somit gelöst, und die Reactionswerthe für die essigsauren Systeme bestimmt. Die Frage, ob die Natur der Säure auf diese Reactionswerthe einen Einfluss hat, oder ob man den für die essigsauren Systeme aufgefundenen Werthen eine allgemeinere Deutung

und sie als auch für andere Systeme zutreffend ansehen kann, kann gelöst werden durch den Vergleich der Aetherificirungsdata der Alkohole mit verschiedenen Säuren. Ausser den essigsauren Systemen wurden die buttersauren, sowie capronsauren Systeme für den Aethylalkohol, sowie für den Isobutylalkohol untersucht. Wenn das Verhältniss zwischen den Aetherificirungsdaten des Aethylalkohols zu denen des Isobutylalkohols für die verschiedenen Säuresysteme das nämliche ist, so sind somit auch die Reactionswerthe des Aethyls und Isobutyls in diesen Säuresystemen die nämlichen. Setzen wir die Aetherificirungsdata des Aethylalkohols = 100, so ist das Verhältniss zu denen der Isobutylsysteme folgendes:

	Geschwindigk.	Grenze.
Essigsäure und Isobutylalkohol	94,7	101,2
Buttersäure „ „	92,5	101,1
Capronsäure „ „	95,5	100,0

Diese Zahlen stehen einander so nahe, dass ich daraus schliesse, dass die gewonnenen Reactionswerthe eine allgemeinere Deutung haben. Dieser Schluss erscheint als sehr wichtig und lässt die erhaltenen Reactionswerthe in einem neuen Lichte erscheinen.

2. Secundäre Alkohole. — Das Problem, die Reactionswerthe der secundären Alkohole zu bestimmen, erscheint ungleich schwieriger, als bei den primären Alkoholen, da die secundären Alkohole, nach ihrer allgemeinen Formel $R_2CH(HO)$, die Constante $CH(HO)$ neben zwei Variabeln enthalten. Vorerst müssen wir die Methode weiter entwickeln, die uns das Problem zu lösen gestatten wird.

Betrachten wir zunächst die Bestimmung des Reactionswerthes der Variabeln in dem Falle, wo sie die nämliche Zusammensetzung haben. Zwei solche secundäre Alkohole wurden untersucht: Dimethylcarbinol und Diäthylcarbinol. Ihre Aetherificirungsdata, bezogen auf die des Methylalkohols, sind die folgenden:

		Geschwindigk.	Grenze.
Dimethylcarbinol	$(CH_3)_2CH(HO)$	38,2	86,9
Diäthylcarbinol	$(C_2H_5)_2CH(HO)$	24,3	84,2

Durch den Vergleich der Zusammensetzungsdifferenzen und der Aetherificirungsdata mit denen des Methylalkohols erhalten wir die Summe der Reactionswerthe für je $2\,CH_3$ und $2\,C_2H_5$, welche die folgenden sind:

	Reactionswerthe.	
	Geschwindigk.	Grenze.
$2\,CH_3$	— 41,7	— 13,1
$2\,C_2H_5$	— 55,7	— 15,8

Gehen wir jetzt über zur Bestimmung des Reactionswerthes für einzelne dieser Reste. Es können zwei Voraussetzungen gemacht werden: entweder sind die Reactionswerthe, beispielsweise der beiden Methyle im Dimethylcarbinol, ungleich oder gleich. Die Voraussetzung von der Ungleichheit des Werthes für dieselbe Variable wird sich schwerlich vertheidigen lassen, ergiebt sich auch nicht aus den Eigenschaften solcher secundären Alkohole. Wenn nun aber der Reactionswerth dieser Variablen gleich ist, so wird es möglich, ihn zu bestimmen. Weiter unten wird auch noch ein Beweis für die Richtigkeit dieser Voraussetzung gegeben.

Bei der Gleichheit des Reactionswerthes der beiden gleich zusammengesetzten Variabeln der secundären Alkohole sind somit die Reactionswerthe dieser Variabeln die folgenden:

	Reactionswerthe.	
	Geschwindigk.	Grenze.
CH_3	— 20,8	— 6,5
C_2H_5	— 27,8	— 7,9

Diese Zahlen geben zu einigen Betrachtungen Anlass. Ein Vergleich mit den Reactionswerthen der nämlichen Variabeln in den primären Alkoholen zeigt, dass in den secundären Alkoholen dieser Werth ein anderer ist. Die Reactionswerthe des Methyls und Aethyls in den primären Alkoholen sind:

	Reactionswerthe.	
	Geschwindigk.	Grenze.
CH_3	— 12,6	— 4,4
C_2H_5	— 13,1	— 4,0

Der Reactionswerth der nämlichen Variabeln in den secundären Alkoholen zeigt ein Decrement für die Geschwindigkeit fast um das Doppelte, für die Grenze fast um das Anderthalbfache im Vergleich mit den primären Alkoholen. Ferner sind in den secundären Alkoholen die Reactionswerthe des Methyls und des Aethyls ungleich, während sie in den primären Alkoholen fast gleich sind.

Diese Betrachtungen führen uns wieder zur Bestätigung dessen, was wir bei den primären Alkoholen ermittelt haben, hinsichtlich der Rolle des Wasserstoffs bei den Aetherificirungsvorgängen. Ist die Substitution eines Wasserstoffatoms des Methylalkohols durch einen Kohlenwasserstoff mit einer Verminderung im Aetherificirungsvermögen des Alkohols verbunden, so musste man erwarten, falls dieser Schluss richtig ist, dass bei der Substitution zweier Atome Wasserstoffs im Methylalkohol dieses Vermögen noch mehr fallen wird. Die Untersuchung der secundären Alkohole bestätigt das Gesagte. Die Ursache des geringeren Aetherificirungsvermögens der secundären Alkohole ist somit im Eintritt zweier Kohlenwasserstoffreste zu suchen. Der Vergleich der Reactionswerthe derselben Variabeln in den primären und secundären Alkoholen zeigt ferner, dass die Verminderung des Aetherificirungsvermögens bei den secundären Alkoholen schneller erfolgt, da die Reactionswerthe derselben Variabeln in den secundären Alkoholen ein grösseres Decrement zeigen, sowohl der Geschwindigkeit, als der Grenze der Aetherificirung, wie bei den primären Alkoholen. Dieser Schluss wird durch die Untersuchung der Aetherificirung aller secundären Alkohole bekräftigt.

Oben wurde die Gleichheit des Reactionswerthes der beiden Variabeln in den secundären Alkoholen vorausgesetzt, was noch des Beweises bedarf. Dieser Beweis wird in der Art geführt, dass die eben ermittelten Werthe für CH_3 und C_2H_5 zur Berechnung der Aetherificirung des Methyläthylcarbinols dienen sollen. Ist unsere Methode der Ermittelung des Reactionswerthes richtig, so müssen die berechneten Werthe mit den gefundenen übereinstimmen, was auch in der That zutrifft.

Folgende Tabelle giebt die Aetherificirungsdata des Methyläthylcarbinols und die gefundenen, sowie berechneten Werthe für CH_3 und C_2H_5.

		Geschwindgk.	Grenze.
Methyläthylcarbinol	$(CH_3)(C_2H_5)CH(HO)$	32,5	85,2
		Reactionswerthe.	
Gefunden	CH_3, C_2H_5	— 47,5	— 14,2
Berechnet	CH_3, C_2H_5	— 48,6	— 14,4

Die gefundenen und die berechneten Werthe stimmen überein, obgleich zu ihrer Ableitung drei verschiedene secundäre Alkohole gedient haben, so dass die Uebereinstimmung schwerlich ein Zufall sein kann. Der Schluss erscheint gerechtfertigt, dass in den secundären Alkoholen der Reactionswerth derselben Variabeln der gleiche ist. Dieser wichtige Schluss wird uns erlauben, den Reactionswerth zu bestimmen, auch wenn die Variabeln der secundären Alkohole verschieden sind, eine von ihnen aber bereits bestimmt ist.

Unter den secundären Grenzalkoholen mit zwei verschiedenen Variabeln wurden die folgenden untersucht, deren Aetherificirungsdata in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

		Geschwdgk.	Grenze.
Methylisopropylcarbinol	$(CH_3)(C_3H_7)CH(HO)$	27,2	85,2
Aethylisobutylcarbinol	$(C_2H_5)(C_4H_9)CH(HO)$	26,2	?
Methylhexylcarbinol	$(CH_3)(C_6H_{13})CH(HO)$	34,1	?

Die Fragezeichen bedeuten, dass wegen Nichthomogenität des Systems die Grenze nicht bestimmt werden konnte. Wenn wir aus diesen Aetherificirungsdaten zunächst die Summe der Reactionswerthe der beiden Variabeln bestimmen und sodann von dieser Summe die uns schon bekannten Reactionswerthe der secundären Substitution für CH_3 oder C_2H_5 abziehen, so erhalten wir folgende Reactionswerthe für die zweite Variable in den oben angeführten Alkoholen.

		Reactionswerthe.	
		Geschwindigk.	Grenze.
Isopropyl	$(CH_3)_2CH$	— 32	— 8,3
Isobutyl	$(CH_3)_2CH.CH_2$	— 26	?
Norm. Hexyl	$CH_3(CH_2)_5$	— 26	?

Diese Reactionswerthe bestätigen die oben gefundenen Beziehungen der Reactionswerthe derselben Variabeln in den primären und secundären Alkoholen. Die sogleich anzuführenden Reactionswerthe dieser Variabeln in den primären Alkoholen zeigen nur ein halb so grosses Decrement für die Geschwindigkeit und Grenze.

		Reactionswerthe in den primären Alkoholen.	
		Geschwindigk.	Grenze.
Isopropyl	$(CH_3)_2 CH$	— 15,4	— 3,4
Norm. Heptyl	$CH_3 (CH_2)_6$	— 13,0	?

Wir gehen über zur Bestimmung des Einflusses der Zusammensetzung der secundären Alkohole, resp. deren Entfernung von der Grenzreihe, auf den Reactionswerth der Variabeln. Für folgende Alkohole wurden die Aetherificirungsdata bestimmt:

		Geschwindigk.	Grenze.
Aethylvinylcarbinol	$(C_2 H_5)(C_2 H_3) CH (HO)$	21,3	75,1
Diallylcarbinol	$(C_3 H_5)_2 CH (HO)$	15,2	72,0
Aethylphenylcarbinol	$(C_2 H_5)(C_6 H_5) CH (HO)$	27,2	?
Diphenylcarbinol	$(C_6 H_5)_2 CH (HO)$	31,6	?

Nach den oben besprochenen Methoden werden aus diesen Aetherificirungsdaten die folgenden Reactionswerthe der secundären Substitution der Variabeln berechnet.

		Reactionswerthe.	
		Geschwindigk.	Grenze.
Vinyl	$C_2 H_3$	— 30,9	— 17
Allyl	$C_3 H_5$	— 32,4	— 14
Phenyl[1])	$C_6 H_5$	— 24,2	?
		— 25	?

Starkes Decrement, hauptsächlich in der Grenze der Aetherificirung, kennzeichnet die ungesättigten secundären

[1]) Für den Reactionswerth des Phenyls ergeben sich zwei Werthe, der erste aus dem Diphenylcarbinol, der zweite aus dem Aethylphenylcarbinol. Die Uebereinstimmung dieser Werthe bestätigt nochmals den Schluss, dass der Reactionswerth einer und derselben Variabeln in verschiedenen Alkoholen derselbe ist.

Alkohole. Dasselbe war auch bei den primären Alkoholen der Fall. Der Reactionswerth des Phenyls bleibt für die Grenze unbestimmt, da beide Alkohole, Aethylphenylcarbinol, sowie Diphenylcarbinol sich bei längerem Erhitzen zersetzen.

Ueber die Aetherificirung der aromatischen secundären, sowie primären Alkohole bemerken wir, dass deren Anfangsgeschwindigkeit viel grösser ist, als die der Alkohole der anderen ungesättigten Reihen, und sich der Geschwindigkeit der Grenzalkohole nähert. Leider ist die Grenze der aromatischen Alkohole nur in einem Falle bestimmt, bei dem Benzylalkohol, sie hat sich höher erwiesen, als die des Allylalkohols.

Die Reactionswerthe der Constante in den secundären Alkoholen oder des Verbindungscoëfficienten geben ein gutes Merkmal der secundären Alkohole ab. Folgende Tabelle enthält die Verbindungscoëfficienten der secundären Alkohole.

			Verbindungscoëfficienten.	
			Geschw.	Grenze.
$C_nH_{2n+2}O$	Dimethylcarbinol	$(CH_3)_2CH.HO$	38,2	86,9
	Methyläthylcarbinol	$(CH_3)(C_2H_5)CH.HO$	32,5	85,2
	Diäthylcarbinol	$(C_2H_5)_2CH.HO$	24,3	84,2
	Isopropylmethylcrb.	$(CH_3)(C_3H_7)CH.HO$	27,2	85,2
	Isobutyläthylcarb.	$(C_2H_5)(C_4H_9)CH.HO$	26,2	?
	Hexylmethylcarb.	$(CH_3)(C_6H_{13})CH.HO$	34,1	?
$C_nH_{2n}O$	Aethylvinylcarb.	$(C_2H_5)(C_2H_3)CH.HO$	21,3	75,1
$C_nH_{2n-2}O$	Diallylcarbinol	$(C_3H_5)_2CH.HO$	15,3	72,0
$C_nH_{2n-6}O$	Aethylphenylcarb.	$(C_2H_5)(C_6H_5)CH.HO$	27,2	?
$C_nH_{2n-14}O$	Diphenylcarbinol	$(C_6H_5)_2CH.HO$	31,6	?

Die Verbindungscoëfficienten der secundären Alkohole weichen stark von denen der primären Alkohole ab, sowohl hinsichtlich der Grenze, als der Geschwindigkeit der Aetherificirung. Nach der Grösse des Verbindungscoëfficienten erhalten die secundären Alkohole folgende Definition: Die Verbindungscoëfficienten der secundären Alkohole der Grenzreihe oscilliren um 85 für die Grenze (um 10 Einheiten kleiner als bei den primären Alkoholen), und um 75 für die Grenze bei den ungesättigten Alkoholen, je nach der Zu-

sammensetzung der Reihe, zu welcher die betreffenden Alkohole gehören.

3. Tertiäre Alkohole. — Die allgemeine Formel der Mehrzahl der tertiären Alkohole, $R_3C(HO)$, zeigt eine Constante neben 3 Variabeln; die Phenole jedoch enthalten nur eine Variable neben der Constante. In diesen beiden Fällen ist die Bestimmung des Reactionswerthes der Variabeln nach den oben erörterten Methoden vorzunehmen: bei den Phenolen, welche nur eine Variable enthalten, nach der Art wie in den primären Alkoholen; bei den tertiären Alkoholen, die 3 Variabeln enthalten in der Art, wie es bei den secundären Alkoholen ermittelt wurde. Ich gedenke die letztere Methode nicht näher zu entwickeln; sie kann nicht angewendet werden, da die tertiären Alkohole keine normale Aetherificirung zeigen. Wie früher gezeigt wurde[1]), zerfallen die zusammengesetzten Aether der tertiären Alkohole unter Bildung von Kohlenwasserstoffen, was eine Vergleichung der Grenzen der tertiären Alkohole mit denen der anderen Alkohole nicht gestattet. Nur die Anfangsgeschwindigkeit der Aetherificirung der tertiären Alkohole ist einigermaassen normal und kann zu Vergleichen dienen.

Da die Geschwindigkeit der Aetherificirung für die Bestimmung der Reactionswerthe benutzt wird, so kann sie auch allein (ohne die Grenze der Aetherificirung) Einblick in die Vorgänge der Substitution aller 3 Wasserstoffatome im Methylalkohol durch Kohlenwasserstoffreste gewähren. Da bei allen tertiären Alkoholen die Geschwindigkeit der Aetherificirung sehr klein ist, so wollen wir die Berechnung nur für das Trimethylcarbinol anstellen.

Die Anfangsgeschwindigkeit der Aetherificirung des Trimethylcarbinols ist = 2; der Reactionswerth aller $3\,CH_3$ für die Geschwindigkeit ist mithin gleich — 78. Nehmen wir an, wie es bei den secundären Alkoholen geschah, dass alle 3 Methylgruppen gleichen Reactionswerth haben, so ist der Reactionswerth jedes Methyls = — 26 für die Geschwin-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 197, 203.

digkeit, während in den primären Alkoholen der betreffende Werth = — 12,6 war, in den secundären = — 20,8. Das Decrement in der Geschwindigkeit ist somit bei den tertiären Alkoholen am grössten; die Substitution der drei Atome des Methylalkohols durch Kohlenwasserstoffreste hebt somit die Aetherificirung fast vollständig auf.

Die Phenole können, da sie normale Aetherificirung zeigen, etwas eingehender betrachtet werden. Die Zusammensetzung des Phenols ist, auf die des Methylalkohols bezogen: $C_5H_5.C(HO)$; es sind also drei Wasserstoffe des Methylalkohols durch die trivalente Gruppe C_5H_5 substituirt. Die anderen untersuchten Phenole erhalten ähnliche Formeln. Die Aetherificirungsdata der untersuchten Phenole sind in folgender Tabelle enthalten:

		Geschwindgk.	Grenze.
Phenol	$(C_5H_5)C.HO$	2,0	12,4
Parakresol	$(C_5H_4.CH_3)C.HO$	3,7	13,7
Thymol	$(C_5H_3.CH_3.C_3H_7)C.HO$	1,4	13,6
α-Naphtol	$(C_9H_7)C.HO$	?	8,8

Aus diesen Daten berechnen sich folgende Reactionswerthe für die Variable:

	Reactionswerthe.	
	Geschwindigk.	Grenze.
C_5H_5	— 78	— 87,6
$(C_5H_4.CH_3)$	— 76,3	— 86,3
$(C_5H_3.CH_3.C_3H_7)$	— 78,6	— 86,4
C_5H_7	?	— 91,2

Diese Reactionswerthe sind ganz eigenthümlich: solche enorme Decremente in der Geschwindigkeit, sowie in der Grenze der Aetherificirung trifft man nicht bei den anderen Kohlenwasserstoffresten. Substituirt Phenyl ein Atom Wasserstoff, so zeigt sich nichts Derartiges. Es tritt wieder die Wichtigkeit des Wasserstoffs für die Aetherificirung hervor. Bei der Bildung des Phenols sind nicht nur die drei Wasserstoffe des Methylalkohols ersetzt, sondern es ist zudem die Substitution durch den höchst wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffrest C_5H_5 bewerkstelligt.

Das Verhalten der Phenole und die Reactionswerthe ihrer Variabeln lassen den Gedanken aufkommen, dass der Reactionswerth der Variabeln, ausser den in der Abhandlung angeführten Bedingungen, noch von ihrer Valenz abhängig ist. So z. B. der Rest C_3H_5, monovalent im Crotonylalkohol, $C_3H_5.CH_2(HO)$, wird einen anderen Reactionswerth, mit geringerem Decrement der Geschwindigkeit und Grenze haben, als im unbekannten tertiären Alkohol, $(C_3H_5)C.HO$, welcher ein vollkommenes Analogon der Phenole wäre. Ich begnüge mich mit diesem Hinweis, da es noch an factischem Material zur weiteren Entwicklung und Begründung dieser Ansicht mangelt.

Die Verbindungscoëfficienten der tertiären Alkohole bleiben unbekannt; die der Phenole sind oben angegeben — sie sind die niedrigsten unter den untersuchten Alkoholen.

Zweiatomige Alkohole.

Wir beginnen diesen Abschnitt mit der Discussion betreffend die Anwendung der Methode, den Reactionswerth der Componenten zu bestimmen, auf die angeführten Alkohole.

Um die Variabeln der Glycole zu ermitteln, kann man die Zusammensetzung dieser Alkohole in verschiedener Weise auf die des Methylalkohols zurückführen. Der einfachste Weg besteht darin, dass man die zweiatomigen Alkohole aus den einatomigen entstanden denkt. Das Glycol würde gemäss folgender Gleichung entstehen:

$$CH_3(HO) + CH_3(HO) - H_2 = CH_2(HO).CH_2(HO).$$

Werden in diese Gleichung andere einatomige Alkohole eingeführt statt des Methylalkohols, so resultiren die sämmtlichen homologen Glycole. Diese können in folgende Klassen eingetheilt werden:

Primäre Glycole, von der allgemeinen Formel $(R.HO)CH_2.HO$[1]), können eingetheilt werden in primär-primäre Glycole, $[CH_2.HO(CH_2)_n]CH_2.HO$, primär-secundäre, $(RCH.HO)CH_2.HO$, und primär-tertiäre, $(R_2C.HO)CH_2.HO$.

[1]) In dieser, sowie in den folgenden Formeln sind die Variabeln in Klammern gesetzt, die Constanten ausserhalb der Klammern.

Secundäre Glycole, von der allgemeinen Formel: $(R.HO)(R)CH.HO$, enthalten zwei Variabeln neben der Constante. Sie werden eingetheilt in secundär-secundäre Glycole, $(RCH.HO)(R)CH.HO$, und in secundär-tertiäre, $(R_2C.HO)(R)CH.HO$.

Tertiär-tertiäre Glycole, $(R_2C.HO)(R)(R)C.HO$, mit drei Variabeln und einer Constante.

Bei einer solchen Zusammenstellung der Glycole fällt die Zahl der Variabeln mit deren Zahl in den betreffenden einatomigen Alkoholen zusammen. Der Reactionswerth der Variabeln wird somit ermittelt nach den Methoden, welche bei den einatomigen Alkoholen erörtert sind. Da die Variabeln hier lange nicht so einfach wie bei den einatomigen Alkoholen sind, so kann die Bestimmung des Reactionswerthes der Componenten der Glycole ihre chemische Natur nicht mit solcher Klarheit erkennen lassen, wie es bei den einatomigen Alkoholen der Fall war.

Sowohl die Zusammensetzung der Glycole, als auch ihre Aetherificirung wird mit dem Methylalkohol, also einem einatomigen Alkohol, verglichen: Solcher Vergleich der Alkohole verschiedener Atomigkeit ist möglich, da man diese Alkohole hinsichtlich der Bildung ihrer neutralen Aether vergleicht, wobei die Anzahl der zur Einwirkung kommenden Aequivalente Alkohol und Säure immer dieselbe bleibt, wie auch die Atomigkeit des Alkohols sich verändern mag.

Es sei mit den Aetherificirungsdaten der primären Glycole begonnen; des Vergleichs wegen ist auch der Methylalkohol aufgeführt:

		Geschwindgk.	Grenze.
Methylalkohol	$HCH_2.HO$	80	100
Glycol	$(CH_2.HO)CH_2.HO$	61,7	77,4
Trimethylenglycol	$(CH_2.HO.CH_2)CH_2.HO$	70,9	86,3
Propylenglycol	$(CH_3.CH.HO)CH_2.HO$	52,4	73,0

Der Reactionswerth der Variabeln in diesen Glycolen ist folgender:

	Reactionswerthe.	
	Geschwindigk.	Grenze.
$CH_2.HO$	— 18,3	— 22,6
$CH_2.CH_2.HO$	— 9,1	— 13,7
$CH_3.CH.HO$	— 27,6	— 27,0

Diese Werthe können zur Ermittelung des Einflusses der Einführung des Hydroxyls in die Kohlenwasserstoffreste dienen. Vergleichen wir diese Werthe mit denen, welche für die Reste CH_3 und C_2H_5 in den primären Alkoholen ermittelt waren, so ergiebt sich Folgendes:

		Reactionswerthe.	
		Geschwindgk.	Grenze.
	CH_3	— 12,6	— 4,4
	C_2H_5	— 13,1	— 4,0
Einführung von HO in CH_3:	Decrement	— 5,7	— 18,2
Einführung von HO in C_2H_5	in CH_3 „	+ 4,0	— 8,7
	in CH_2 „	— 14,5	— 23,0

Es folgt aus diesen Daten, dass die Einführung des Hydroxyls an die Stelle des Wasserstoffs das Aetherificirungsvermögen vermindert, was übrigens aus der chemischen Natur des Sauerstoffs im Voraus zu schliessen war. Das ist auch die Ursache, weshalb die zweiatomigen Alkohole kleinere Verbindungscoëfficienten haben, als die einatomigen Alkohole. Der Einfluss des Hydroxyls ist verschieden, je nachdem hierbei ein primäres oder ein secundäres Alkoholradical entsteht; im letzten Falle ist das Decrement grösser, als im ersten. Verglichen mit dem Einfluss der Einführung des Chlors (s. S. 57) übt das Hydroxyl einen weniger günstigen Einfluss aus; indessen ist der Unterschied gering.

Der Reactionswerth der Constante der Glycole stellt das Vermögen der Glycole, sich mit den Säuren zu verbinden, dar. Derselbe kann somit auch der Verbindungscoëfficient der Glycole genannt werden. Obgleich wir in die Constante der Glycole nur eins der beiden Hydroxyle eingeführt haben, durch das sie unter gemeinschaftlichem Einflusse stehen, und die Aetherificirungsdata somit Mittelwerthe der Aetherificirung der beiden Hydroxyle vorstellen, so kann der Verbindungscoëfficient, wie gesagt, das Aetherificirungsvermögen der Glycole anzeigen. Für die primären Glycole sind die Verbindungscoëfficienten folgende:

	Verbindungscoëfficienten.	
	Geschwindigk.	Grenze.
Glycol	61,7	77,4
Trimethylenglycol	70,9	86,3
Propylenglycol	52,4	73,0

Die primären Alkohole haben die höchsten Coëfficienten unter den Glycolen. Mit den Verbindungscoëfficienten der einatomigen Alkohole verglichen, sind sie merkbar niedriger; im günstigsten Falle beträgt der Unterschied 10 Einheiten. Von einander unterscheiden sich die Verbindungscoëfficienten der primären Glycole je nach der Function des zweiten Hydroxyls; die höchsten Verbindungscoëfficienten haben die primär-primären Glycole, nach ihnen kommt das primär-secundäre Glycol.

Von den secundären Glycolen war nur ein einziger untersucht, das Pseudobutylenglycol, dessen Aetherificirungsdaten folgende sind:

	Geschwindigk.	Grenze.
$(CH_3 . CH . HO)(CH_3)CH . HO$	25,0	47,1

Da bei den secundären Glycolen die beiden Variabeln immer verschieden zusammengesetzt sind, so kann die Methode, welche wir bei den secundären einatomigen Alkoholen angewendet haben, hier eine Anwendung nicht finden. Die beiden Variabeln des Pseudobutylenglycols zusammengenommen, haben folgenden Reactionswerth:

	Geschwindigk.	Grenze.
$(CH_3)CH . HO$ / CH_3	— 55,0	— 52,9

Der Verbindungscoëfficient dieses Glycols ist schon oben angegeben und ist bedeutend niedriger, als der der primären Glycole.

Da Propylenglycol auch als ein secundäres Glycol angesehen werden kann, so ist vielleicht nicht überflüssig, dessen Aetherificirungsdaten von diesem Standpunkte aus zu betrachten. Als secundäres Glycol erhält das Propylenglycol folgende Formel: $(CH_2 . HO)(CH_3)CH . HO$, mit zwei Variabeln, die in Klammern gesetzt sind. Die Aetherificirungsdifferenz des Propylenglycols und des Methylalkohols

st = — 27,6 (Geschwindigkeit) und — 27 (Grenze). Je nachdem das Propylenglycol als primäres oder als secundäres Glycol angesehen wird, entspricht der angeführte Reactionswerth im ersten Falle einer Variabeln ($CH_3 . CH . HO$), im zweiten Falle zwei Variabeln, ($CH_2 . HO$) und (CH_3). Da die Werthe CH_3 in diesen beiden Fällen verschieden sind, so sind auch die Werthe $CH . HO$ und $CH_2 . HO$ verschieden, und durch Compensation bekommt man den gleichen Reactionswerth für die Variabeln, welche im Propylenglycol angenommen werden können.

Das tertiäre Glycol (Pinacon) und das zweiatomige Phenol (Resorcin), deren Aetherificirung untersucht wurde, geben nur zu wenigen Bemerkungen Anlass. Wegen Zersetzung des Pinacons können dessen Aetherificirungsdata zu keinen Vergleichen dienen. Die des Resorcins bestätigen das, was man bei den einatomigen Phenolen beobachtet hat: die Verbindungscoëfficienten dieser Verbindungen sind die niedrigsten unter den Glycolen.

Mehratomige Alkohole.

Wir schliessen die Untersuchung der Reactionswerthe der Componenten der Glycole durch die Anführung der Verbindungscoëfficienten einiger mehratomiger Alkohole. Die Tabelle fängt mit dem Methylalkohol an.

		Verbindungscoëfficienten.	
		Geschwind.	Grenze.
Methylalkohol	$H . CH_2 . HO$	80	100
Glycol	$(CH_2 . HO) . CH_2 . HO$	61,7	77,4
Glycerin	$(CH_2 . HO . CH . HO) . CH_2 . HO$	52,2	66,2
Erythrit	$[CH_2 . HO (CH . HO)_2] . CH_2 . HO$	34,0	57,6
Mannit	$[CH_2 . HO (CH . HO)_4] . CH_2 . HO$	29,6	38,0

Die Möglichkeit solcher Zusammenstellung der Alkohole verschiedener Atomigkeit haben wir schon bei den Glycolen besprochen. In Klammern sind wieder die Variabeln eingeschlossen. Von den Verbindungscoëfficienten kann man anführen, dass sie mit dem Wachsen der Atomigkeit des Alkohols abnehmen. Die Ursache ist die nämliche, welche wir bei den Glycolen angedeutet haben, nämlich die Substitution

des Wasserstoffs des Methylalkohols durch Gruppen, welche immer mehr und mehr Sauerstoff enthalten.

In der nächsten Abhandlung gedenke ich die organischen Säuren einer ähnlichen Untersuchung zu unterziehen und sodann einige allgemeine Schlüsse aus der ganzen Untersuchung abzuleiten. Ich schliesse diese Abhandlung, indem ich die wichtigsten Resultate derselben, in der Sprache der Theorie von der chemischen Structur, wiedergebe.

1. Die Entstehung einer Kette von Kohlenstoffatomen oder die Sättigung der ersten Valenz des hydroxylirten Kohlenstoffatoms durch Kohlenstoffvalenz ruft eine Erniedrigung der Aetherificirungsfähigkeit im Vergleich mit der Wasserstoffvalenz des Methylalkohols herbei.

2. In den hierdurch entstandenen primären Alkoholen übt die Verlängerung der Hauptkette nur einen kleinen Einfluss aus: die Geschwindigkeiten und Grenzen der normalen primären Alkohole liegen einander nahe.

3. Die Einführung von Nebenketten übt einen verschiedenen Einfluss aus, je nachdem an welches Kohlenstoffatom der Hauptkette sich die Nebenkette anlagert:

a) Lagert sich die Nebenkette an ein nicht mit dem Hydroxyl verbundenes Kohlenstoffatom an, so wird in den dadurch entstandenen primären Alkoholen nicht die Grenze, sondern die Geschwindigkeit beeinflusst. Die Verminderung der Anfangsgeschwindigkeit ist, wie es scheint, in diesem Falle von der Anzahl der Nebenketten abhängig.

b) Lagert sich die Nebenkette an das mit dem Hydroxyl verbundene Kohlenstoffatom an, so wird bei der Bildung der secundären Alkohole, also bei der Sättigung der zweiten Valenz des hydroxylirten Kohlenstoffatoms durch eine Kohlenstoffvalenz die Geschwindigkeit, sowie die Grenze stark vermindert. Die Verminderung ist relativ stärker, als bei der Sättigung der ersten Kohlenstoffvalenz. Die Grösse der Verminderung scheint von der Länge der Kohlenstoffkette abhängig zu sein. Gleich zusammengesetzte Ketten üben in allen secundären Alkoholen einen gleichen Einfluss aus.

c) Lagert sich an das hydroxylirte Kohlenstoffatom eine dritte Nebenkette an, wird also die dritte Valenz dieses Kohlenstoffs durch Kohlenstoff gesättigt, so tritt wieder eine Verminderung des Aetherificirungsvermögens ein, und diese Verminderung scheint relativ noch stärker zu sein, als bei der Sättigung der zweiten Valenz.

d) Befindet sich das hydroxylirte Kohlenstoffatom in einer geschlossenen Kette, so wird die Verminderung des Aetherificirungsvermögens auch durch die Anzahl seiner Valenzen, welche durch Kohlenstoffvalenzen neutralisirt sind, bestimmt. So zeigen die Phenole die Geschwindigkeit und die Grenze nahe der von den tertiären Alkoholen.

4. Die Einführung electronegativer Elemente, z. B. der Haloïde in Haupt- oder Nebenketten, sowie die Neutralisation der Kohlenstoffvalenz durch die Sauerstoffvalenz des Hydroxyls, bewirkt eine Verminderung des Aetherificirungsvermögens.

a) In den Glycolen ist die Verminderung des Aetherificirungsvermögens verschieden, je nachdem sich die Sauerstoffvalenz des Hydroxyls an ein mehr oder weniger hydrogenisirtes Kohlenstoffatom anlagert. Vielleicht ist der relative Abstand der beiden hydroxylirten Kohlenstoffatome von Belang.

b) Die Verminderung des Aetherificirungsvermögens steht im directen Verhältniss zur Zahl der in die Kohlenstoffketten eingeführten Atome des Haloïds oder des Hydroxyls.

5. Die grössere Verdichtung der Kohlenstoffatome durch mehrfache Bindungen vermindert das Aetherificirungsvermögen, falls andere Bedingungen die gleichen sind.

a) Diese Verminderung ist der Anzahl der mehrfachen Bindungen proportional.

b) Für die aromatischen Verbindungen ist, wie es bei den secundären Alkoholen erörtert wurde, eher eine einfache, als mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen.

Wie aus diesen Schlüssen zu ersehen ist, werfen die Aetherificirungserscheinungen Licht auf sämmtliche Arten

von Isomerien der Alkohole[1]), und es ist möglich, umgekehrt die Aetherificirungserscheinungen zur Bestimmung der Isomerie von Alkoholen zu verwenden. Von diesem Gesichtspunkte aus gedenke ich demnächst zur Erleichterung solcher Bestimmungen einen Leitfaden zu veröffentlichen.

St. Petersburg, im Februar 1881.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen;

von

Odin T. Christensen.

III. Xanthochromverbindungen.

Am Schlusse meiner in diesem Journal[2]) veröffentlichten Abhandlung über die Roseoverbindungen des Chroms habe ich es als wahrscheinlich bezeichnet, dass das Chrom, analog dem Kobalt, eine Reihe Verbindungen bilden könnte, welche salpetrige Säure enthalten, und welchen daher, analog mit den Kobaltverbindungen, der Name Xanthochromverbindungen beigelegt werden könne; zugleich habe ich erwähnt, wie durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ammoniakalische Lösung von Roseochromsulfat allmählich ein gelbes, krystallinisches Salz gebildet wird, welches wahrscheinlich aus Xanthochromnitrat besteht, und dass ich später einfachere Methoden zur Darstellung dieser Salze gefunden habe.

Da Gibbs[3]) bei Anwendung von salpetrigsauren Alkalien in der Kobaltreihe befriedigende Resultate erreicht hat, so versuchte ich, mit Erfolg diese Methode anzuwenden. —

---

[1]) Das Studium der Isomerie der aromatischen Alkohole ist wegen schwieriger Beschaffung des Materials zu den Experimenten noch nicht beendigt.

[2]) [2] Bd. 23, 26 ff.

[3]) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 10, 20 (1875).

Wird eine Lösung von Roseochrombromid mit salpetrigsaurem Natron und $^1/_2$ Volum verdünnter Salpetersäure versetzt, so bemerkt man, dass ein reichlicher, gelber, krystallinischer Niederschlag gebildet wird; er besteht aus Xanthochrommitrat.

Um indessen die Salze auf einfachere Weise darzustellen, versuchte ich den Gebrauch der reinen Roseosalze zu vermeiden, und es gelang mir, indem ich mich des Umstandes bediente, dass Chloropurpureochromchlorid beim Kochen mit verdünnten Säuren in Roseosalz übergeht, eine Lösung darzustellen, welche so reichliches Roseosalz enthielt, dass sie sich bequem zur Darstellung der Xanthosalze anwenden liess.

Eine solche Lösung bereitet man schnell dadurch, dass man das Chloropurpureochromchlorid mit kochendem Wasser versetzt, wozu man einige Tropfen Salpetersäure hinzugefügt hat; diese Säure scheint besser als die übrigen gewöhnlichen Säuren die Bildung von Roseosalz zu begünstigen.

Die näheren Angaben, betreffend die Darstellung dieser Lösung, finden sich später unter dem Xanthochlorid.

Um die Xanthosalze darzustellen, ist es unumgänglich nothwendig, die Roseosalze als Zwischenglieder zu benutzen; direct aus Purpureosalzen, d. h. aus einer kalt gesättigten Lösung dieser Salze, lässt sich kein Xanthosalz darstellen, und wenn Gibbs Xanthokobaltverbindungen aus Chloropurpureokobaltchlorid dargestellt hat, so wird man bei den einzelnen Methoden bemerken, dass dieses Salz zuvor einer Behandlung unterworfen worden ist, wodurch es ganz oder zum Theil in Roseosalz übergegangen ist.

Xanthochromchlorid, $(NO_2)_2$, Cr_2 $10NH_3$, Cl_4,

wird folgendermaassen dargestellt:

20 Grm. Chloropurpureochromchlorid werden mit 300 Ccm. warmem destillirten Wasser, welches mit ca. 20 Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt worden ist, behandelt; die Mischung wird schnell zum Kochen über einer Bunsen'schen Lampe erhitzt, und man unterhält das Kochen unter stetem Umrühren, indem man bisweilen ein paar Tropfen

verdünnter Salpetersäure hinzufügt, bis so gut wie alles gelöst ist. — Wird das Kochen weiter fortgesetzt, so tritt öfters Zersetzung ein; dasselbe geschieht auch, wenn die Flüssigkeit zu langsam bis zum Kochen erhitzt worden ist. Wenn man genau, wie oben angegeben, arbeitet, erreicht man immer ein günstiges Resultat. Nachdem das Kochen unterbrochen worden ist, wird die Lösung einige Stunden hingestellt, um langsam abgekühlt zu werden, wodurch sich etwas Purpureosalz ausscheidet, während die Mutterlauge eine charakteristische gelbrothe Farbe angenommen hat; man filtrirt, und das ausgeschiedene Purpureosalz wird mit 100 Ccm. Wasser und wenigen Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt und genau, wie oben angegeben, behandelt, wodurch auch dieses in Lösung geht. Nach dem Abkühlen werden beide Lösungen filtrirt und haben jetzt ca. 18 Grm. Purpureosalz aufgenommen, welches bei der oben genannten Behandlung grösstentheils in Roseosalz übergegangen ist.

Diese Lösung wird in ein Becherglas gebracht, wonach man 40—50 Grm. reines, salpetrigsaures Natron und darauf ca. 25 Ccm. verdünnter Salzsäure (12 %) hinzufügt. Man rührt um, und nach wenigen Augenblicken scheidet sich ein gelbes, krystallinisches Salz aus; nach einigen Minuten lässt man absetzen; dies geschieht wegen der dauernden Luftentwicklung nicht vollständig, und lange Zeit darf man nicht warten, da das gebildete Salz dadurch selbst von der freien Salzsäure angegriffen wird. Man decantirt daher sobald wie möglich und bringt den Niederschlag auf das Filter. Aus der abgegossenen Flüssigkeit setzt sich bisweilen noch etwas Xanthosalz ab, welches für sich behandelt wird.

Nachdem der Niederschlag auf das Filter gebracht worden ist, wird er einige Male mit Wasser ausgewaschen, wodurch Alkalisalze und etwas Roseosalz, welches immer mit dem Xanthosalz ausfällt, entfernt werden; gleichzeitig löst sich etwas Xanthosalz. Wenn eine Probe vom Filtrat beinahe vollständig von Natriumdithionat gefällt wird, hört man auf, mit Wasser zu waschen, und wäscht zuletzt mit Weingeist aus, wonach das Salz bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 12—14 Grm.

Um das auf diese Weise dargestellte Xanthochromchlorid zu reinigen, löst man es auf dem Filter mit kaltem Wasser, wonach die Lösung in eine einigermaassen starke Salmiaklösung abfiltrirt wird; dabei schlägt sich vollständig reines Xanthochromchlorid nieder, welches zuerst mit Wasser und danach mit Weingeist ausgewaschen wird; man trocknet dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur.

Diese Reinigungsmethode ist indessen in den meisten Fällen überflüssig, da das Rohprodukt im Allgemeinen so rein ist, dass man es zur Darstellung der übrigen Xanthosalze verwenden kann.

Xanthochromchlorid bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskope in octaëdrischen Krystallen erscheint, welche häufig in prismatische Formen übergehen; doch ist es nur das gereinigte Salz, bei welchem die octaëdrischen Formen deutlich hervortreten; im Rohprodukte sind die Krystalle oberflächlich ziemlich angegriffen und undeutlich entwickelt.

Xanthochromchlorid ist in Wasser löslich, leichter als das Chloropurpureochromchlorid, schwerer als das Roseosalz. Die Lösung wird beim Stehen im diffusen Licht oder beim Kochen schnell zersetzt; es scheidet sich dabei Chromoxydhydrat aus.

Beim Zusatz von schwachen Säuren wird allmählich die salpetrige Säure ausgetrieben; beim Erwärmen tritt dies sogleich ein. — Die salpetrige Säure ist somit hier schwächer als in den entsprechenden Kobaltverbindungen gebunden, obschon auch diese allmählich beim Kochen mit Säuren zersetzt werden. Beim Kochen mit Salzsäure geht das Xanthochromchlorid vollständig in Chloropurpureochromchlorid über, welches sich sogleich oder nach dem Abkühlen ausscheidet.

Während Xanthochromchlorid den Säuren gegenüber ziemlich unbeständig ist, hält es sich besser gegenüber den Alkalien.

Natron löst das Xanthosalz leicht und bildet eine gelbe Lösung, welche wahrscheinlich Xanthochromhydrat enthält, da eine solche Verbindung existirt; bei gewöhnlicher Tem-

peratur ist diese alkalische Lösung ziemlich beständig, dagegen wird sie beim Erwärmen allmählich zersetzt, indem Ammoniak entwickelt, und Chromoxydhydrat ausgeschieden wird; es dauert jedoch verhältnissmässig lange, bevor alles Ammoniak ausgetrieben ist, wenn man nur auf dem Wasserbade erhitzt.

Wird trocknes Xanthochromchlorid mit conc. Ammoniakwasser (spec. Gew. 0,91) versetzt, so löst es sich weit weniger als in Wasser; beim schwachen Erwärmen bemerkt man keine Farbenänderung; nach kurzem Kochen wird aber die Farbe roth. — Hat man eine ammoniakalische Lösung von Xanthochromchlorid bei einer Temperatur dargestellt, bei welcher die Lösung noch ihre gelbe Farbe besitzt, und darauf die Lösung schnell abkühlt, so scheidet sich das Xanthochlorid wieder unverändert ab.

Wird Xanthochromchlorid in einem porcellanenen Mörser mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser zerrieben, so bildet sich Xanthochromhydrat, dessen Eigenschaften später beschrieben werden sollen. — Das trockne Salz verträgt Erwärmen auf 100°.

Die kalt bereitete Lösung des Xanthochromchlorids giebt folgende Reactionen:

Wasserstoff-Platinchlorid giebt augenblicklich einen gelben krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskope als gezahnte Nadeln erscheint; bisweilen finden sich besser entwickelte Krystalle von prismatischer Form. Die Fällung ist vollständig.

Kieselfluorwasserstoffsäure fällt nicht das Salz, sondern zersetzt es allmählich.

Natrium-Quecksilberchlorid giebt einen reichlichen, gelbrothen, krystallinischen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope in langen Nadeln erscheint.

Ferrocyankalium giebt keinen Niederschlag; Ferridcyankalium auch nicht.

Kaliumchromat giebt in einer kalt gesättigten Lösung einen gelben krystallinischen Niederschlag. — Kaliumbichromat giebt sogleich oder nach Schütteln einen ausserordentlich schönen, goldglänzenden Niederschlag; besonders

schön ist er, wenn er in verdünnter Lösung gebildet wird. — Diese Reaction ist für die Xanthosalze besonders charakteristisch.

Natriumdithionat giebt sogleich oder nach Schütteln einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope in prismatischen Krystallen erscheint. Die Fällung ist vollständig und für die Xanthosalze besonders charakteristisch, weshalb sie auch dazu dient, die Xanthosalze von den Purpureo- und Roseosalzen zu unterscheiden.

Kalium- oder Ammoniumchlorid fällt das Xanthochlorid selbst. — Kalium- oder Ammoniumbromid fällt gelbes Xanthochrombromid. — Kaliumjodid giebt nach Schütteln rothes Xanthochromjodid. — Kaliumnitrat giebt gelbes Nitrat. — Ammoniumnitrat giebt keinen Niederschlag.

Die Analyse des Xanthochromchlorids gab folgendes Resultat:

0,738 Grm. gaben nach vorsichtigem Erwärmen und Glühen 0,222 Grm. Cr_2O_3 oder 20,64 % Chrom.

0,9558 Grm., mit Natron zersetzt und das mit Salpetersäure neutralisirte Filtrat mit $AgNO_3$ gefällt, lieferten 1,0757 Grm. AgCl oder 27,85 % Chlor.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	20,63	20,64
4 Cl	27,89	27,85

Dass das Salz $10\,NH_3$ enthält, ist dadurch dargethan, dass es beim Kochen mit Salzsäure völlig in Chloropurpureochromchlorid übergeht, und dass es $2\,NO_2$ enthält, wird bei Beschreibung des Nitrates dargethan werden.

Xanthochrombromid, $(NO_2)_2$, $Cr_2\,10NH_3$, Br_4.

Xanthochromchlorid wird auf dem Filter in Wasser gelöst und die Flüssigkeit in eine starke Lösung von Kalium- oder Ammoniumbromid abfiltrirt. Das Xanthobromid scheidet sich als gelbes, krystallinisches Pulver aus, welches dem Chlorid sehr ähnlich ist. Es wird mit Wasser und zuletzt mit Weingeist ausgewaschen; das Filtrat geht, wenn das Pulver noch Bromalkali enthält, fast farblos durch; wenn dies aber ausgewaschen worden ist, welches in der Regel nach

kurzer Zeit erfolgt, wird das Filtrat deutlich gelb, da das Xanthobromid in Lösung geht; man wäscht dann mit Weingeist aus. Der Niederschlag wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Unter dem Mikroskope erscheint er, wie das Chlorid, in octaëdrischen Krystallen.

Das Xanthochrombromid ist in seinen chemischen Eigenschaften dem Chlorid völlig analog. Es wird beim Erwärmen oder beim Stehen mit Wasser zersetzt; ebenfalls entweicht salpetrige Säure, wenn verdünnte Säuren zugesetzt werden. Beim Kochen mit Bromwasserstoff geht es in Bromopurpureochrombromid völlig über, und ist somit zur Darstellung dieser Verbindung anwendbar. Den Alkalien gegenüber verhält es sich wie das Chlorid und verträgt, wie dieses, mit Ammoniakwasser (spec. Gew. 0,91) erwärmt zu werden; aus der dadurch gebildeten Lösung krystallisirt es bei schneller Abkühlung wieder aus. Es wird bei 100° nicht zersetzt.

Die kalt bereitete Lösung zeigt folgendes Verhalten:

Wasserstoff-Platinbromid giebt sogleich einen gelben Niederschlag von Xanthochromplatinbromid, welcher unter dem Mikroskope der entsprechenden Chlorverbindung völlig ähnlich ist.

Kalium-Quecksilberbromid giebt einen röthlichen Niederschlag von Xanthochromquecksilberbromid, welches aus prismatischen Krystallen besteht und dem Chlorid ähnlich ist.

Die übrigen Reactionen sind die für alle Xanthosalze charakteristischen, indem Natriumdithionat und Kaliumbichromat sich ganz wie dem Chlorid gegenüber verhalten.

Chlorkalium oder Jodkalium geben Xanthochromchlorid oder -jodid.

Die Analyse des Bromids gab folgendes Resultat:

0,521 Grm. lieferten beim Glühen 0,117 Grm. Cr_2O_3 oder 15,39 % Chrom.

0,513 Grm., mit Natron zersetzt und das Filtrat mit Salpetersäure neutralisirt, gaben mit $AgNO_3$ 0,563 Grm. AgBr oder 46,68 % Brom.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	15,28	15,39
4 Cl	46,56	46,68

Xanthochromjodid, $(NO_2)_2$, Cr_2 $10NH_3$, J_4,

wird dem Bromid völlig analog dargestellt, indem man eine gesättigte Lösung des Chlorids in eine ziemlich concentrirte Jodkaliumlösung abfiltrirt. — Beim Umrühren scheidet sich das Jodid als rothes krystallinisches Pulver aus. Die Fällung ist vollständig, wenn die Jodkaliumlösung die angemessene Concentration hat. Der Niederschlag wird mit Wasser und zuletzt mit Weingeist ausgewaschen. — Xanthochromjodid erscheint unter dem Mikroskope als schöne, rothe, octaëdrische Krystalle.

Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, und die Lösung giebt mit Natriumdithionat oder Kaliumbichromat dieselben charakteristischen Reactionen, wie die vorhergehenden Salze.

Wasserstoff-Platinchlorid giebt einen kaffeebraunen Niederschlag.

Kalium-Quecksilberjodid giebt einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope als federförmige oder starkzahnige Nadeln erscheint.

Mit conc. Ammoniakwasser (spec. Gew. 0,91) lässt sich das Jodid, wie das Bromid, ohne Zersetzung erhitzen, und krystallisirt beim Abkühlen der Lösung in schönen glänzenden Octaëdern. — Es verträgt, bis auf 100° erwärmt zu werden.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,568 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,100 Grm. Cr_2O_3 oder 12,08 % Cr.

0,851 Grm. lieferten nach Zersetzung mit Natron, Fällen mit $AgNO_3$ und Neutralisation mit Salpetersäure 0,9196 Grm. AgJ oder 58,29 % Jod.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	12,00	12,07
4 J	58,05	58,29

Xanthochromnitrat, $(NO_2)_2$, Cr_2 $10NH_3$, $(NO_3)_4$,

wird rein dargestellt, indem man eine gesättigte Lösung von Xanthochromchlorid in eine ziemlich concentrirte Lösung von Ammoniumnitrat abfiltrirt. Alles wird als Xanthochromnitrat ausgeschieden. Der Niederschlag wird einige Male mit Wasser und zuletzt mit Weingeist ausgewaschen.

Indessen ist es auch möglich, das Nitrat direct darzustellen nach einer Methode, welche der Darstellung des Chlorids völlig analog ist.

Eine Lösung, welche Roseochromchlorid enthält und auf die unter dem Xanthochlorid angegebene Methode dargestellt worden ist, wird mit $^1/_2$—1 Vol. verdünnter Salpetersäure versetzt, wonach man kleine Stückchen reines salpetrigsaures Natron hinzufügt, so dass eine ruhige Gasentwickelung eintritt; das Nitrat scheidet sich dabei als gelbes, krystallinisches Pulver aus. — Wenn der Niederschlag sich einigermaassen abgesetzt hat, d. h. nach dem Verlauf einiger Minuten, wird die Flüssigkeit decantirt, da sonst die freie Salpetersäure und Salzsäure auf das gebildete Xanthosalz zersetzend wirken, indem salpetrige Säure ausgetrieben und Roseosalz gebildet wird. Ganz kann dies nicht vermieden werden, und der Niederschlag enthält deshalb immer Roseosalz. Da indessen das Roseosalz leichter als das Xanthonitrat in Wasser löslich ist, kann man es entfernen, indem man mit Wasser wäscht, bis das Filtrat völlig von überschüssigem Natriumdithionat gefällt wird.

Nachdem der Niederschlag einige Male mit Wasser ausgewaschen worden ist, wird er in Wasser gelöst und in eine conc. Lösung von Ammoniumnitrat abfiltrirt, wobei sich reines Nitrat ausscheidet, welches, wie gewöhnlich, mit Wasser und zuletzt mit Weingeist gewaschen wird.

Xanthochromnitrat bildet ein schönes, gelbes, krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskope als schöne, scharf entwickelte Octaëder erscheint. Ist es nicht beim Fällen mit Ammoniumnitrat gereinigt worden, so sind die Krystalle nicht so scharf entwickelt.

Noch schöner sind sie entwickelt, wenn sie beim Lösen des Nitrats in conc. Ammoniakwasser und schneller Abkühlung der Lösung dargestellt worden sind. Das Nitrat ist, wie das Chlorid, weit schwerer in conc. Ammiakwasser als in Wasser löslich.

Doch ist es in Wasser ziemlich schwer löslich und erfordert, wenn es auf dem Filter gelöst wird, ca. 150 Thle. Wasser zur Lösung. Die wässrige Lösung wird beim Stehen

oder Kochen wie die vorhergehenden Salze zersetzt. — Das trockne Salz verpufft beim Erhitzen.

Beim Kochen mit Salzsäure wird es in Chloropurpureochromchlorid völlig umgewandelt; Salpetersäure wirkt beim Kochen zersetzend.

Den verschiedenen Reagentien gegenüber verhält das Nitrat sich den übrigen Xanthosalzen analog.

Wasserstoff-Platinchlorid und Natrium-Quecksilberchlorid bilden dieselben Doppelchloride, und Natriumdithionat oder Kaliumbichromat geben die für die Xanthosalze charakteristischen Reactionen.

Kaliumchlorid, -bromid oder -jodid fällen Xanthochromchlorid, -bromid oder -jodid.

0,3775 Grm. lieferten beim vorsichtigen Eindampfen im Tiegel mit Salzsäure und darauf folgenden Glühen 0,0928 Grm. Cr_2O_3 oder 16,88 % Chrom.

0,506 Grm. lieferten 0,125 Grm. Cr_2O_3 oder 16,88 % Chrom.

1,130 Grm., in 250 Ccm. Wasser gelöst und danach mit einer Lösung von Kaliumpermanganat, welche auf 200 Ccm. 9,876 Grm reines Permanganat enthielt, und nach einigen Minuten mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, erforderten, nachdem mit $FeSO_4$ zurücktitrirt war, 4,7 Ccm. einer solchen Lösung, um salpetrige Säure in Salpetersäure überzuführen, was 14,95 % NO_2 entspricht.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	16,98	16,88
$2 NO_2$	14,97	14,95

Da das Nitrat durch einfache Doppelzersetzung in alle übrigen Salze übergeführt werden kann, ist damit zugleich dargethan, dass diese $2 NO_2$ enthalten.

Xanthochromsulfat, $(NO_2)_2 Cr_2 10 NH_3, (SO_4)_2 + 2 H_2O$, wird dargestellt, indem man eine gewogene Menge Xanthochlorid in einen porcellanenen Mörser mit wenig Wasser bringt und danach die entsprechende Quantität Silbersulfat zufügt, nach der Gleichung:

$$(NO_2)_2 Cr_2 10 NH_3 Cl_4 + 2 Ag_2 SO_4 = (NO_2)_2 Cr_2 10 NH_3 (SO_4)_2 + 4 AgCl.$$

Nach kurzem Umrühren mit dem Pistill ist die Reaction vollendet, und man filtrirt jetzt vom ausgeschiedenen Chlor-

silber ab. Das Filtrat wird mit Weingeist versetzt, wodurch sich das Sulfat als gelber, krystallinischer Niederschlag ausscheidet, welcher, auf das Filter gebracht, mit Weingeist gewaschen und darauf getrocknet wird. Die ganze Operation wird unter Ausschluss des Lichtes vorgenommen. Bisweilen ist das auf diese Weise dargestellte Sulfat nicht klar in Wasser löslich; man reinigt es, indem man wieder in Wasser löst, filtrirt und mit Weingeist fällt; man erhält so ein ziemlich reines Salz.

Da das Sulfat in Ammoniumsulfat löslich ist, lässt es sich nicht beim Filtriren einer Lösung von Xanthochromchlorid in schwefelsaurem Ammoniak darstellen. Dagegen kann es bei genauer Neutralisation von Xanthochromhydrat oder -carbonat mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt werden, wonach man die Lösung mit Weingeist fällt. Freie Schwefelsäure zersetzt das Salz, daher man nicht den Sättigungspunkt überschreiten darf, da die Schwefelsäure salpetrige Säure austreibt und dabei Roseosalz gebildet wird, welches mit Weingeist gefällt werden kann. — Dies ist auch der Fall, wenn man Xanthochromchlorid in Wasser löst und die Lösung mit schwefelsäurehaltigem Weingeist im Ueberschuss versetzt; man bekommt auf diese Weise ziemlich reines Roseosulfat.

Xanthochromsulfat bildet ein gelbes, krystallinisches Salz, welches in Wasser leichter, als die früher erwähnten Salze löslich ist.

Seine Reactionen sind vollständig die für die Xanthosalze charakteristischen; die Haloïdverbindungen von Kalium und Ammonium fällen die entsprechenden Xanthochromverbindungen.

Beim Kochen mit Salzsäure geht es völlig in Chloropurpureochromchlorid über.

Bis auf 100° erhitzt, verliert es Krystallwasser; wenn aber das letzte Wassermolekül ausgetrieben wird, tritt gleichzeitig eine weitergehende Zersetzung ein; der Rest hat eine dunklere Farbe, während er doch seine krystallinische Structur bewahrt hat.

Die Analyse des Nitrates gab folgende Resultate:

0,4126 Grm. lieferten nach vorsichtigem Eindampfen mit Salzsäure und darauf folgendem Glühen, zuletzt vor dem Gebläse, 0,1063 Grm. Cr_2O_3 oder 17,64 % Chrom.

0,502 Grm., mit Natron zersetzt und das Filtrat mit HCl neutralisirt und mit $BaCl_2$ gefällt, gaben 0,398 Grm. $BaSO_4$ oder 27,21 % SO_3.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	17,64	17,64
$2SO_3$	26,90	27,21

Xanthochromdithionat,

$$(NO_2)_2, Cr_2\,10NH_3, (S_2O_6)_2 + 2H_2O,$$

wird durch Fällen einer Lösung eines löslichen Xanthosalzes mit Natriumdithionat dargestellt; nach Umrühren oder kurzem Stehen ist die Fällung vollständig, wenn das Xanthosalz rein war; ist dies nicht der Fall, hat die Mutterlauge eine rothe Farbe; das Dithionat wird mit Wasser und zuletzt mit Weingeist ausgewaschen.

Xanthochromdithionat ist ein schönes, gelbes, krystallinisches Salz, welches in kaltem Wasser unlöslich ist; beim Stehen mit Wasser wird es oberflächlich zersetzt, indem sich etwas Chromoxydhydrat ausscheidet; beim Kochen wird es völlig zerlegt.

Conc. Ammoniakwasser wirkt nicht auf das Salz; selbst beim Kochen damit scheint es nicht zersetzt zu werden.

Unter dem Mikroskope erscheint es in prismatischen Krystallen, die in der Regel nicht gut entwickelt sind. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser.

Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

0,5035 Grm. verloren in einer Stunde bei 100° 0,026 Grm. Wasser oder 5,16 %.

0,2855 Grm., mit HNO_3 und $KClO_3$ oxydirt und danach wiederholt mit Salzsäure eingedampft, gaben mit $BaCl_2$ 0,372 Grm. $BaSO_4$ oder 17,86 % Schwefel.

0,5035 Grm. gaben nach Glühen, zuletzt vor dem Gebläse, 0,1072 Grm. Cr_2O_3 oder 14,61 % Chrom.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	14,52	14,61
4 S	17,72	17,86
$2H_2O$	4,98	5,16

Xanthochromchromat, $(NO_2)_2$, Cr_2 10NH_3, $(CrO_4)_2$.

Eine kalt gesättigte Lösung von Xanthochromchlorid wird mit einer Lösung von Kaliumchromat im Ueberschuss versetzt; beim Umrühren scheidet sich Xanthochromchromat als ein gelbes krystallinisches Pulver ab. Wenn der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit sogleich filtrirt da diese sich sehr schnell zersetzt. Der Niederschlag wird auf das Filter gebracht, mit Wasser und zuletzt mit Weingeist gewaschen und danach bei gewöhnlicher Temperatnr getrocknet.

Xanthochromchromat ist ein schönes, gelbes, krystallinisches Salz, welches unter dem Mikroskope in zusammengehäuften Krystallen mit ziemlich undeutlichen Formen erscheint.

Es ist in Wasser sehr schwer löslich, vermag aber doch diesem eine gelbe Farbe zu ertheilen; beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt; durch Kochen mit Salzsäure wird Chloropurpureochromchlorid gebildet.

Wird das trockne Salz auf Platinblech über einer Bunsen'schen Lampe erhitzt, verpufft es wie Schiesspulver.

0,551 Grm. wurden im Tiegel mit Salzsäure und schwefliger Säure bei 100° eingetrocknet; der Rest wurde allmählich erwärmt und zuletzt vor dem Gebläse geglüht, wodurch sie 0,279 Grm. Cr_2O_3 hinterliessen. Dies entspricht 50,64 % Cr_2O_3 oder 34,75 % Chrom. Rechnung 35,00.

Xanthochrombichromat, $(NO_2)_2$, Cr_2 10NH_3, $(Cr_2O_7)_2$.

Eine Lösung von Xanthochromchlorid wird mit einer Lösung von Kaliumbichromat versetzt; es bildet sich sogleich oder nach Schütteln ein schöner, goldglänzender Niederschlag; man lässt absetzen und decantirt die Flüssigkeit, wonach der Niederschlag auf das Filter gebracht wird, und zuerst mit Wasser, später mit Weingeist gewaschen; man trocknet bei gewöhnlicher Temperatur.

Xanthochrombichromat ist ein gelbes, krystallinisches, glänzendes, blättriges Salz, welches dem krystallisirten Jodblei etwas ähnlich ist. Es ist in Wasser sehr schwer löslich, vermag aber diesem eine gelbe Farbe mitzutheilen.

Beim Erwärmen mit Wasser wird es zersetzt, während es mit kaltem Wasser längere Zeit stehen kann, ohne zersetzt zu werden.

Beim Kochen mit Salzsäure wird es gelöst, und die Lösung setzt nach Stehen etwas Purpureosalz ab. — Das trockne Salz verpufft beim Erhitzen.

0,445 Grm. wurden im Tiegel ganz wie das Chromat behandelt und lieferten 0,255 Grm. Cr_2O_3 oder 57,30 % Cr_2O_3. Rechnung 57,30.

Xanthochrom-Platinchlorid,

$(NO_2)_2, Cr_2\,10NH_3 . Cl_4 . (PtCl_4)_2,$

wird durch Fällen einer Lösung von Chlorid oder Nitrat mit Wasserstoff-Platinchlorid dargestellt; es bildet sich augenblicklich ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher mit Wasser und zuletzt mit Weingeist ausgewaschen wird.

Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskope in langen, gezahnten Prismen; bisweilen treten auch deutliche prismatische Formen hervor; doch sind die Krystalle immer gezahnt, wenn man eine kalt gesättigte Lösung des Chlorids mit Wasserstoff-Platinchlorid versetzt.

Das Salz ist nicht in Wasser löslich; in salzsäurehaltigem Wasser löst es sich leicht beim Erwärmen, und es scheidet sich ein Platindoppelsalz aus, welches unter dem Mikroskope andere Formen zeigt und wahrscheinlich kein Xanthosalz ist. Kocht man mit conc. Salzsäure, so wird allmählich beim Abkühlen Chloropurpureochromchlorid ausgeschieden. Beim Erhitzen im Tiegel über einer Bunsen'schen Lampe zersetzt es sich plötzlich unter schwacher Feuererscheinung; wird dagegen zuerst sehr vorsichtig und später über freiem Feuer erhitzt, so geht die Zersetzung ruhig vor sich.

0,5505 Grm. gaben bei dieser Behandlung 0,253 Grm. $Pt + Cr_2O_3$ oder 45,94 %.

Der Rest gab beim Schmelzen mit Na_2CO_3 und KNO_3 und Ausziehen der Masse mit Wasser 0,183 Grm. Platin oder 33,24 %.

Durch Differenz folgt, dass 0,5505 Grm. Substanz 0,070 Grm. Cr_2O_3 oder 8,72 % gaben.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Pt	33,32	33,24
2 Cr	8,83	8,72

Xanthochrom-Quecksilberchlorid,

$(NO_2)_2, Cr_2\,10NH_3, Cl_4.4HgCl_2$,

wird dargestellt, indem man eine Lösung von Xanthochromchlorid oder -nitrat mit überschüssigem Natrium-Quecksilberchlorid fällt; man erhält auf diese Weise schnell einen reichlichen Niederschlag von gelbrothen, nadelförmigen Krystallen, und die Fällung ist so gut wie vollständig. Man decantirt und bringt den Niederschlag auf das Filter, wäscht mit Wasser, worin es etwas löslich ist, und zuletzt mit Weingeist aus, wonach man bei gewöhnlicher Temperatur trocknet.

Das Salz wird beim Stehen mit Wasser zersetzt; in verdünnter Salzsäure ist es löslich, und beim Kochen und Abkühlen der Lösung setzt sich Chloropurpureochromchlorid ab.

0,4775 Grm. gaben bei schwachem Erhitzen und Glühen 0,045 Grm. Cr_2O_3 oder 6,47 % Chrom.

0,850 Grm. gaben, in Cyankalium gelöst und mit H_2S gefällt, 0,496 Grm. HgS oder 50,23 % Hg.

0,9765 Grm. wurden in Salzsäure gelöst und zum Kochen erhitzt; nach Abkühlen wurde von dem ausgeschiedenen Purpureosalz filtrirt, das Filtrat mit H_2S gefällt und der Niederschlag mit Schwefelammonium gewaschen; man erhielt 0,571 Grm. HgS oder 50,38 % Hg.

0,6485 Grm., mit NaOH zersetzt etc., gaben 0,695 Grm. AgCl oder 26,52 % Chlor.

	Rechnung.	Gefunden.	
2 Cr	6,59	6,47	—
4 Hg	50,23	50,23	50,38
12 Cl	26,75	26,52	—

Gibbs und Genth geben für das entsprechende Kobaltsalz 2 Mol. Wasser an; da indessen beide Quecksilberbestimmungen am besten mit der oben angegebenen Formel übereinstimmen, während die Chlor- und Chrombestimmungen wegen der grossen Molekülzahl keinen entscheidenden Beweis abgeben, so habe ich das Salz als wasserfrei betrachtet.

Die zwei folgenden Verbindungen sind nicht so rein

dargestellt worden, dass eine zuverlässige Analyse ausgeführt werden konnte; doch existiren sie ohne Zweifel, und nur ihre geringe Beständigkeit ist die Ursache, dass man sie nicht ganz rein darstellen kann.

Xanthochromcarbonat, $(NO_2)_2$, Cr_2 $10NH_3$, $(CO_3)_2$.

Wird Xanthochlorid mit überschüssigem Silbercarbonat und wenig Wasser einige Minuten unter starkem Umrühren behandelt und die Mischung danach filtrirt, so erhält man ein gelbes Filtrat, welches chlorfrei ist, und beim Zusatz von Weingeist einen gelben, krystallinischen Niederschlag giebt; er wird mit Weingeist gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Bisweilen tritt schon Zersetzung ein, bevor der Niederschlag auf das Filter gebracht worden ist, und selbst wenn dies gelungen ist, tritt sie während des Trocknens ein, so dass das trockne Salz nicht im Wasser klar löslich ist; selbst wenn man es wieder in Wasser löst, filtrirt und mit Weingeist fällt, wird das Resultat nicht befriedigend; doch ist das Salz annähernd rein geworden, obwohl die Farbe etwas schmutzig gelb bleibt und die Chrombestimmung sich etwas zu niedrig herausstellt.

Xanthochromcarbonat ist in Wasser leicht löslich, und die Lösung giebt mit Kaliumbichromat oder Natriumdithionat die für die Xanthosalze charakteristischen Reactionen.

Eine Lösung von Xanthochromcarbonat fällt Metallsalze, indem kohlensaure Salze und die Xanthoverbindung der im Metallsalz enthaltenen Säure gebildet werden. — Das Salz verpufft beim Erhitzen.

Xanthochromhydrat.

Wird Xanthochromchlorid in einem porcellanenen Mörser mit frisch gefälltem Silberoxyd und wenig Wasser behandelt, so erhält man nach kurzem Umrühren und nach dem Filtriren ein alkalisches Filtrat, welches das genannte Hydrat in Lösung enthält. Diese Lösung fällt Metalloxydhydrate aus ihren Lösungen, ganz wie die Alkalien, und bildet bei genauer Neutralisation mit den verschiedenen Säuren die entsprechenden Xanthosalze.

Da Xanthochlorid in Chlorkalium und Chlorammonium unlöslich ist, so wird durch Zusatz von Xanthochromhydrat zu einer Lösung von Chlorkalium Kalihydrat gebildet, während Xanthochromchlorid sich ausscheidet; auf dieselbe Weise wird aus Chlorammonium Ammoniak frei.

Ein Rückblick auf die im Obigen beschriebenen Verbindungen zeigt, dass diese eine wohl charakterisirte Reihe mit scharf ausgeprägten Reactionen bilden, welche für alle löslichen Xanthosalze gemeinschaftlich sind; das Radical $(NO_2)_2Cr_2 10NH_3$ erhält sich unverändert in der ganzen Reihe. Man beobachtet zugleich, dass die Analogie mit den entsprechenden Kobaltverbindungen hervortritt, sowohl hinsichtlich der Zusammensetzung, als der Reactionen der Verbindungen. Zwar geben einige Reagentien mit den Xanthokobaltverbindungen charakteristische Niederschläge, während sie in der Chromreihe keine derartigen hervorbringen, z. B. Ammoniumoxalat; dies liegt aber darin, dass die Xanthochromverbindungen insgemein leichter löslich sind. Die charakteristischen Reactionen mit Kaliumchromat und -bichromat sind für beide Reihen gültig, und ich habe mich zugleich überzeugt, dass Natriumdithionat auch in der Kobaltreihe einen charakteristischen Niederschlag hervorbringt, welcher sowohl hinsichtlich seines Aussehens, als seiner Zusammensetzung dem Xanthochromdithionat völlig entspricht.

Verdünnten Säuren gegenüber sind die Xanthokobaltverbindungen beständiger, und werden durch diese in Xanthosalze der zugefügten Säure übergeführt, während die Xanthochromverbindungen keinen Niederschlag geben und allmählich zersetzt werden. Dies ist dadurch begründet, dass salpetrige Säure, wie bekannt, eine grössere Anziehung für das Kobalt (in seinen Oxydverbindungen), als für das Chrom besitzt; wir kennen das salpetrigsaure Kobaltoxyd-Kali, während das Chrom, so weit bekannt ist, keine solche Verbindung bildet; die salpetrige Säure ist daher in den Xanthochromverbindungen schwächer gebunden.

Es kann zweifelhaft erscheinen, ob man die Xantho-

chromverbindungen als eine Art Purpureosalze betrachten sollte, in welchen salpetrige Säure denselben Platz einnimmt, wie die am stärksten gebundenen Chloratome in den Chloropurpureoverbindungen, oder ob sie vielleicht als eine Art Roseosalze, z. B. analog dem Roseokobaltjodosulfat, wären.

Sofern salpetrige Säure wirklich starke Anziehung für das Chrom besitzt, muss das Verhalten der Xanthochromverbindungen gegenüber den Säuren andeuten, dass die letzte Ansicht die richtige sei. — Wir haben gesehen, dass Xanthochromchlorid mit schwefelsäurehaltigem Weingeist einen Niederschlag von Roseochromsulfat giebt. Indessen deuten die meisten übrigen Verhältnisse darauf, dass die Xanthosalze als Nitropurpureosalze betrachtet werden können. Ihre Beständigkeit gegenüber conc. Ammoniakwasser, mit welchem sie ohne Zersetzung erwärmt werden können und wieder beim Abkühlen auskrystallisiren, gleicht in hohem Grade den Chloropurpureosalzen, welche ein ähnliches Verhalten zeigen, während die Roseochromverbindungen diese Behandlung nicht vertragen. — Dass bei 100° die salpetrige Säure nicht ausgetrieben wird, und dass überhaupt bei dieser Temperatur, was die Haloïdsalze anbelangt, keine Zersetzung stattfindet, deutet auch nicht darauf, dass sie eine Art Roseosalze sein sollten, da diese bei dieser Temperatur eine tiefer eingreifende Aenderung erleiden, ausserdem dass sie ihr Krystallwasser verlieren.

Bedenken wir, dass Wasserstoff-Platinchlorid eine Säure ist, so deutet auch der Umstand, dass dieses die Xanthoverbindungen selbst in verdünnter Lösung vollständig fällt, ohne die salpetrige Säure anzugreifen, darauf hin, dass sie als Purpureosalze betrachtet werden können; die Haloïdsalze von Roseochrom werden insgemein nicht von Platinchlorid gefällt. Ausserdem sind alle Reactionen von denen der Roseosalze ganz verschieden, und man bemerkt häufig, dass gerade die Reagentien, welche die Xanthosalze fällen, mit den Roseoverbindungen gar keine Niederschläge hervorbringen, während dagegen die Reactionen der Xanthosalze mit denen der Purpureoreihe viel mehr übereinstimmen.

Ich glaube daher, dass man am richtigsten die Consti-

tution der Xanthosalze als der von den Purpureosalzen völlig analog anzusehen hat, ohne dass der Umstand, dass die NO_2-Gruppe schwächer gebunden ist, dieser Ansicht wesentlich widerspricht. Die Xanthosalze sind demnach als Nitropurpureosalze zu betrachten.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, im Mai 1881.

Blumenlese modern-chemischer Aussprüche.

(Mitgetheilt von H. Kolbe.)

8.

„Es giebt einige andere Elemente, von welchen ein „Atom sich mit vier einwerthigen Atomen zu einer Molekel „vereinigt, z. B. Silicium, Titan, Zirkonium, Vanadin, Zinn. „Vergleicht man die Verbindungen SiH_4 und $SiCl_4$ mit den „Verbindungen CH_4 und CCl_4, so kann man sagen, in den „ersteren sei das Kohlenstoffatom der letzteren durch ein „Atom Silicium ersetzt. *Diese*, aber auch *nur diese* Atome, „welche man gleich dem Kohlenstoffatom als vierwerthig „betrachtet, können das Kohlenstoffatom vertreten.“ (Lossen, Ueber die Vertheilung der Atome in der Molekel; L. A. 204, 277.)

Der Verfasser scheint sich nicht vergegenwärtigt zu haben, welche Trivialität er mit vorstehendem Satze ausspricht. Ich will nicht davon reden, dass man eben so wohl das Siliciumchlorid als Chlorkohlenstoff betrachten kann, in welchem das Silicium durch Kohlenstoff ersetzt ist, sondern nur bemerken, dass der ganze Satz nichts weiter besagt, als: 4 ist gleich 4!

Hieraus leitet der Autor ein Gesetz ab, indem er fortfährt:

„Mit wenigen Worten: Wenn in einer aus fünf Atomen „bestehenden Molekel vier einwerthige Atome enthalten sind,

„so ist das fünfte Atom immer (? H. K.) Kohlenstoff oder „Silicium, Titan, Zirkonium, Vanadin, Zinn. Ein Atom der „letzteren Elemente ist nothwendig zum Zustandekommen „einer in gedachter Weise zusammengesetzten Molekel."

Herrn Lossen verursacht das Gesetzmachen nicht viel Kopfzerbrechen. Dass der Schwefel im Vierfach-Chlorschwefel SCl_4 und anderen Verbindungen, dass das Mangan im Mangansuperchlorid, $MnCl_4$, und dass auch noch andere Körper, z. B. Platin im Platinchlorid als vierwerthige Elemente fungiren, ist nicht bedacht worden. Was schadet's auch, ist doch die Chemie um ein Gesetz reicher gemacht! — Der Ausspruch: „ein Atom der letzteren Elemente ist nothwendig zum Zustandekommen einer in gedachter Weise zusammengesetzten Molekel" ist umzukehren, und richtiger so zu fassen: Zum Zustandekommen einer in gedachter Weise zusammengesetzten Molekel ist ein Atom Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkonium, Vanadin, Zinn nicht durchaus nothwendig, auch andere Elemente, wie Schwefel, Mangan, Platin etc. leisten dasselbe.

Das Gesetz reducirt sich somit auf die längst bekannte Erfahrung, dass Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkonium, Vanadin, Zinn, Schwefel, Mangan, Platin u. a. in vielen ihrer Verbindungen als vierwerthige Elemente fungiren. — Lossen fährt auf derselben Seite fort:

„Ein weiterer Beweis für die Vierwerthigkeit des Koh„lenstoffatoms ergiebt sich aus dem Umstande, dass bei allen „den aufgezählten kohlenstoffhaltigen Molekeln Metamerieen „niemals beobachtet sind."

Diese Schlussfolgerung ist falsch und ganz unverständlich. Wie, wenn nun doch einmal nachgewiesen würde, was ich sogar für wahrscheinlich halte, dass zwei metamere Verbindungen von der Zusammensetzung: CH_3Cl oder CH_2Cl_2 existiren, würde dadurch die Erfahrung, dass der Kohlenstoff in den meisten seiner Verbindungen als vierwerthiges (in einigen auch als zweiwerthiges) Element auftritt, alterirt werden? — Gewiss nicht.

Dass der Kohlenstoff vierwerthig ist, hat uns die Erfahrung gelehrt; ein dogmatischer Beweis dafür ist unnöthig, überhaupt nicht beizubringen.

9.

Dafür, dass diese Blumenlese nicht blos Ernstes, sondern auch Humoristisches bringt, haben die Herren Merz und Weith in ihrer Abhandlung: „Ueber die Aetherificirung der Phenole“ (Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft 1881, S. 187 ff.) durch Bereicherung des modern-chemischen Sprachschatzes in ausgiebiger Weise gesorgt. — Es steht daselbst geschrieben, d. h. gedruckt:

S. 188. „Abgesehen von bodensätziger, fester „Substanz.“

„Das Versuchsrohr enthält ... gar keinen Druck.“

„Wir haben das Oel ... durch Ausäthern getrennt.“

Wie schade, dass die Autoren statt gewöhnlichen Aethers nicht Essigäther nahmen; wir würden dann sicher „durch Ausessigestern“ lesen!

S. 190. „Phenylaluminatchlorür.“—Was ist das? (H. K.)

„Das Destillat wurde en bloc ... vom Phenol befreit.“

„Die Hauptmenge passirte bis 260°.“

„Systematische Fractionirung.“

„Sein Vorliegen beweist zudem die Analyse.“

S. 191. ... „bestätigten den impliciten Molekularbetrag.“

S. 192. „Aetherketon“ Was ist das? — Kommt in der Abhandlung öfter vor. (H. K.)

„Reactionsmasse“ statt Masse oder Produkt.

S. 193. „Ausgeäthert.“ (Nochmals!)

„Das Phenol wurde ... durch Säure liberirt“!

„Der acide Rückstand.“

„Analogiepräcedentien.“

S. 194. „So wird offenbar das Aluminiumphenylat „präformirt.“

„Vom Reinkrystallisiren der Methylensubstanz.“

S. 195. „Doppelte Chlorzinkmenge“ statt doppelte Menge von Chlorzink.

„So tritt lebhaftes Knistern ein als die Folge von „entstandenem und zurückgefallenem Wasser, was „apparativ zu berücksichtigen ist.“

„Durch wiederholte Extraction mit Lauge ... wurde „alle acide Substanz entfernt.“

„Ihre gelbliche Lösung fluorescirte prononcirt blau; „sie secernirte ohne weiteres Krystalle.“

S. 196. „Spuren des Dinaphtyläthers induciren diese „Krystallbildung sofort.“

„Die erste Mutterlaugenkrystallisation.“

„Die letzten Mutterlaugen secernirten auch ölige „Partieen.“

„Rückstand, welcher im Vacuum fast rückstand-„los überging.“

S. 197. „Den genau gleichen Körper secernirten „auch die successiven Mutterlaugen.“

„Auch andere acide Substanz.“

„Das Residuum in Natronlauge blieb ölig.“

S. 199. „Auch decrescirt schliesslich das Sieden.“

S. 200. „Der Rückstand in Natronlauge va-„riirte erheblich nach der Siedemodalität.“

„Seine Destillation im Vacuum ergab gelb-„liches Oel.“

„... brachte keinen scharfen Schmelzpunkt.“

S. 201. „Auch längeres Rückflusssieden sammt De-„stillation afficirten den Aether nicht.“

„Wird beim Erhitzen wieder prononcirt gelb.“

„Abfractionirte Säure.“

„Trotz mehrfacher anderweitiger Divergenzen.“

etc. etc. etc.

Es scheint, die Herren Autoren haben sich durch Einsendung dieser Abhandlung zum Abdruck mit der Berliner chemischen Gesellschaft einen kleinen Scherz erlaubt.

10.

„Ungesättigte einbasische Säuren der Formel: „$C_nH_{2n-3}.OH = C_n'H_{2n'-1}.CO.OH$. — Die Säuren dieser

„Reihe unterscheiden sich in ihrer Formel (d. h. Zusammensetzung, H. K.) von den fetten Säuren mit gleichem Koh„lenstoffgehalte durch ein Minus von zwei Wasserstoff„atomen, wobei (sic! H. K.) zwei benachbarte Kohlenstoff„atome des Restes $C_n' H_{2n}'_{-1}$ zweiwerthig mit einander ver„bunden sind. Sie vereinigen in Folge dessen die Eigen„schaften einbasischer Säuren mit denen der Kohlenwasser„stoffe der Alkylengruppe. Als erstere bilden sie Salze, „Ester u. s. w... — andererseits (d. h. als Kohlenwasserstoffe der Alkylengruppe, H. K.) sind sie im Stande, unter Ueber„gang der doppelten in einfache Kohlenstoffbindung andere „Elemente, namentlich die Halogene, direct aufzunehmen. — „Die doppelte Kohlenstoffbindung verursacht übrigens noch „eine weitere Eigenthümlichkeit: nämlich die Spaltung durch „schmelzendes Alkali in zwei Fettsäuremoleküle, deren Koh„lenstoffsumme gleich dem Kohlenstoffgehalte der ursprüng„lichen Säure ist ....“

„Da oxydirende Wirkungen bei ungesättigten Verbin„dungen am leichtesten an der Stelle der doppelten Kohlen„stoffbindung angreifen (Wirkungen greifen an! H. K.) und „die Spaltung des Kernes die Folge einer Oxydation ist, so „lässt sich der Ort (sic! H. K.) der doppelten Bindung im „Kerne in gewissen Fällen aus der Natur der Spaltungs„produkte ermitteln, ohne dass indessen dieser Weg (sic! zu jenem Orte? H. K.) ein allgemein zuverlässiger wäre. Die „beiden isomeren Crotonsäuren der normalen Kette ... lie„fern nämlich beide (die beiden — beide! H. K.) beim Schmel„zen mit Kali zwei Moleküle essigsaures Kalium, woraus „sich die erste Formel ergeben würde, während die zweite „zur Spaltung in Ameisensäure und Propionsäure führen „sollte.“ (Die eine Formel ergiebt sich aus einer Beobachtung, die andere Formel führt zur Spaltung in Ameisensäure und Propionsäure! welches Deutsch! H. K.)

Obige Sätze sind Wislicenus' kurzem Lehrbuche der organischen Chemie, S. 712 und 713 entnommen.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohole;

von

Dr. A. Goldberg.

I. Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylalkohol.

R. Schmitt beobachtete zuerst, dass, wenn man äquivalente Mengen Chlorkalk und Aethylalkohol so mit einander mengt, dass der Chlorkalk vom Alkohol möglichst gleichmässig durchfeuchtet ist, nach 7—10 Minuten Selbsterwärmung des Gemenges eintritt und neben viel Alkohol, welcher ohne an der Reaction Theil genommen zu haben, durch die Reactionswärme mit übergetrieben wird, ein grünlich gelbes Oel von selbst destillirt, welches sich in der Vorlage durch den Einfluss des Lichtes oder der Wärme unter Abgabe von Chlor-, Unterchlorigsäure- und Salzsäuregas explosionsartig zersetzt.

Von meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Schmitt, zur Weiterverfolgung dieser Reaction mit herangezogen, konnten wir in einer vorläufigen Mittheilung[1]) berichten, dass wir als die wesentlichen Produkte nach der Explosion des Oels in Wasser lösliches Aldehyd und mit Wasser nicht mischbares Monochloracetal gefunden hatten; aus dem in Wasser unlöslichen Theile konnten wir gleichzeitig sehr geringe Mengen von Chloroform und Dichloracetal isoliren.

Die weitere Untersuchung, die mir allein überlassen wurde, und über die ich hier referire, hat diese Angaben vollständig bestätigt. Die in der oben citirten Mittheilung gleichzeitig ausgesprochene Hoffnung aber, aus dem unter 100° siedenden Antheile des mit Wasser nicht mischbaren Oels einen einheitlichen Körper von 77°—78° Siedetemp. isoliren zu können, hat sich nicht erfüllt; ich fand vielmehr, als mir grössere Mengen der entsprechenden Fraction zu Gebote standen, dass jenes scheinbar einheitliche und bei verschie-

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 393.

denen Darstellungen constant zusammengesetzt erhaltene Produkt von 77°—78° Siedep. ein Gemenge zweier oder mehrerer, durch fractionirte Destillation nicht mehr trennbarer Flüssigkeiten sei. Bevor ich aber zur Darlegung der Specialuntersuchung übergehe, möge es gestattet sein, zur genaueren Charakterisirung der Reaction folgende Zusammenstellung zu wiederholen:

415 Ccm. Alkohol (in 5 Portionen zu 67 Grm. = 83 Ccm. Alkohol und je 300 Grm. 33procentigen Chlorkalk verarbeitet) gaben nach der Explosion 220 Ccm. Rohdestillat; nach dem Ausschütteln mit dem zehnfachen Volumen Wasser blieben 40 Ccm. mit Wasser nicht mischbares Oel übrig, und von diesen 40 Ccm. destillirten aus einem gewöhnlichen Fractionskolben:

bis	70°	1	Ccm., entsprechend	2,4 %
von	70°— 80°	4	„ „	9,8 „
„	80°—100°	5	„ „	12,3 „
„	100°—150°	8,5	„ „	21,0 „
„	150°—160°	20,5	„ „	50,6 „
„	160°—180°	1,5	„ „	4,2 „

1) Untersuchung des in Wasser unlöslichen Antheiles des Produktes.

Das als Hauptprodukt auftretende und bereits früher hinlänglich charakterisirte Monochloracetal[1]) wurde nach vorhergegangener Rectification noch wiederholt analysirt.

0,2440 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,1930 Grm. H_2O und 0,4205 Grm. CO_2, entsprechend 8,78 % H und 47,22 % C.

0,2435 Grm. Substanz gaben nach der Carius'schen Methode 0,2295 Grm. AgCl, entsprechend 22,99 % Cl.

0,7725 Grm. Substanz desgl. gaben 0,7263 Grm. AgCl, entsprech. 23,26 % Cl.

0,2725 Grm. Substanz desgl. gaben 0,2607 Grm. AgCl, entsprech. 23,66 % Cl.

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 395.

	Gefunden.			Berechnet für
	I.	II.	III.	$CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$.
C =	47,22	—	—	47,21
H =	8,78	—	—	8,52
Cl =	23,66	23,26	22,99	23,28

Der daraus durch Behandeln mit Natrium nach der Vorschrift von Wislicenus dargestellte Vinyläthyläther von 36° Siedep. bestätigte gleichfalls, dass der vorliegende Körper Monochloracetal war. Durch das Natrium war alles Chlor herausgenommen worden; der Vinyläthyläther lieferte bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Resultate:

0,1240 Grm. Substanz gaben 0,1292 Grm. H_2O und 0,3005 Grm. CO_2, entspr. 11,57 % H und 66,09 % C.

0,1375 Grm. Substanz gaben 0,1405 Grm. H_2O und 0,3360 Grm. CO_2, entspr. 11,31 % H und 66,95 % C.

0,3045 Grm. Substanz gaben 0,3040 Grm. H_2O und 0,7480 Grm. CO_2, entspr. 11,07 % H und 66,99 % C.

	Gefunden.			Berechnet für
	I.	II.	III.	$CH_2:CHOC_2H_5$.
C =	66,09	66,95	66,99	66,67
H =	11,57	11,31	11,07	11,11

Die nach 160° siedenden Antheile des mit Wasser ausgeschüttelten Rohdestillates zeigten einen höheren Chlorgehalt als Monochloracetal, und nahm mit steigendem Siedepunkte der Chlorgehalt stetig zu.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei lieferte Fraction 165° folgende Zahlen:

0,2086 Grm. Substanz gaben 0,1464 Grm. H_2O und 0,3356 Grm. CO_2, entspr. 7,79 % H und 43,88 % C.

0,2472 Grm. Substanz gaben 0,1815 Grm. H_2O und 0,3976 Grm. CO_2, entspr. 8,15 % H und 43,86 % C, und nach der Carius'schen Methode:

0,3810 Grm. Subst. gaben 0,3857 Grm. AgCl, entspr. 25,06 % Cl.

Fraction 170°:

0,1875 Grm. Subst. gaben 0,2205 Grm. AgCl, entspr. 29,09 % Cl.

Fraction 175°—180°:

(I) 0,3343 Grm. Subst. gaben 0,4236 Grm. AgCl, entspr. 31,33 % Cl.
(II) 0,4530 „ „ „ 0,5730 „ „ „ 31,32 „ „

Fraction 180°:

0,4925 Grm. Subst. gaben 0,6785 Grm. AgCl, entspr. 34,08 % Cl.

Der bei 185°—190° übergehende Antheil gab auf die Formel für Dichloracetal annähernd stimmende Zahlen:

Nach der Carius'schen Methode lieferten 0,1803 Grm. Substanz 0,2513 Grm. AgCl, entsprechend 38,01 % Cl, und bei der Verbrennung mit Bleichromat ergaben 0,1805 Grm. Substanz 0,0995 Grm. H_2O und 0,2593 Grm. CO_2, entsprechend 6,12 % H und 39,18 % C.

	Gefunden.	Berechnet für $CHCl_2 . CH(OC_2H_5)_2$.
C =	39,18	38,50
H =	6,12	6,42
Cl =	38,01	37,96

Ein höher als 190° siedendes Produkt konnte nicht isolirt werden. Dass beim erstmaligen Fractioniren grösserer Mengen des mit Wasser ausgeschüttelten und über Chlorcalcium wieder getrockneten Rohdestillates das Thermometer bei den letzten Antheilen des Uebergehenden bis gegen 220° stieg, rührte jedenfalls von Ueberhitzung der Dämpfe her.

Crotonchloral, $C_3Cl_3H_2 . CHO$, ein Körper von 163° bis 165° Siedepunkt, welchen Pinner durch Einwirkung von Cl auf Aldehyd erhielt, konnte in dem vorliegenden Gemenge nicht nachgewiesen werden, desgleichen in den Fractionen von 90°—120° kein Acetal.

Die beim erstmaligen Rectificiren erhaltene Fraction von 100°—150° konnte, nochmals über Chlorcalcium getrocknet, bei wiederholtem Rectificiren in höher und niedriger siedende Produkte zerlegt werden, ein einheitlicher Körper liess sich daraus nicht isoliren.

Die Fraction von 80°—100° liess sich, nachdem sie nochmals über Chlorcalcium getrocknet war, durch wiederholtes Rectificiren spalten in eine geringe Menge höher siedendes und der Hauptmenge nach in von 70°—80° übergehendes, so dass nach und nach eine grössere Quantität der zwischen 70° und 80° siedenden Fraction gesammelt werden konnte.

$^3/_4$ Liter dieser Fraction von 70°—80° Siedep. wurden aus einem Linnemann'schen Fractionsapparate mit 12 Ku-

geln und 12 Platindrahtnetzen fractionirt. Ein geringer Theil davon ging vor 70° über, desgleichen ein geringer Theil nach 80°; von 70°—80° stieg das Thermometer langsam, am längsten stand es von 72°—73° und von 77°—78°. Das Destillat wurde Grad für Grad oder mit dem Intervall von $^1/_2$ Grad aufgefangen und sein Chlorgehalt nach der Methode von Carius bestimmt.

Fraction A, Siedep. 78°, ergab Cl = 33,6 %, resp. 33,99 %.

0,2755 Grm. Subst. gaben 0,3741 Grm. AgCl, entspr. 33,60 % Cl.
0,2359 „ „ „ 0,3242 „ „ „ 33,99 „ „

Fraction B, Siedep. 77,5°—78°, ergab Cl = 45,4 %.

0,2215 Grm. Subst. gaben 0,4065 Grm. AgCl, entspr. 45,4 % Cl.

Fraction C, Sdp. 77°—77,5°, ergab Cl = 50,20 %, resp. 50,30 %.

0,3491 Grm. Subst. gaben 0,7087 Grm. AgCl, entspr. 50,20 % Cl.
0,2645 „ „ „ 0,5378 „ „ „ 50,30 „ „

Fraction D, Siedep. 77°, ergab Cl = 54,73 %.

0,2800 Grm. Subst. gaben 0,6195 Grm. AgCl, entspr. 54,73 % Cl.

Fraction E, Siedep. 76°, ergab Cl = 63,15 %, resp. 63,32 %.

0,2403 Grm. Subst. gaben 0,6134 Grm. AgCl, entspr. 63,15 % Cl.
0,2851 „ „ „ 0,7298 „ „ „ 63,32 „ „

Frühere Bestimmungen von Fraction 72°—73° ergaben 70,52 % Cl und 70,07 % Cl.

0,4995 Grm. Subst. gaben 1,4279 Grm. AgCl, entspr. 70,52 % Cl.
0,5460 „ „ „ 1,5464 „ „ „ 70,07 „ „

Alle diese Fractionen gaben die Phenylcarbylaminreaction.

Fraction A mit 33,6 %, resp. 33,9 % Chlorgehalt wurde von Neuem mit dem zehnfachen Volum Wasser ausgeschüttelt; dabei ging $^1/_4$ der ganzen Menge in die wässrige Lösung, welche nach dem Abheben von dem schwereren Oel einen intensiven Aldehydgeruch angenommen hatte und mit ammoniakalischer Silberlösung einen schönen Silberspiegel gab. Das restirende, mit Wasser nicht mischbare schwerere Oel wurde über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Ein Theil davon ging bereits vor 70° über; bei 80° wurde mit dem Destilliren abgebrochen. Eine grössere Quantität ging

von 75°—77° über; am längsten blieb das Thermometer bei 77° stehen. Fraction 77° lieferte 52,3 % Cl (gegen 54,73 % vor dem Ausschütteln mit Wasser).

0,2522 Grm. Subst. gaben 0,5332 Grm. AgCl, entspr. 52,30 % Cl.

Fraction 78° ergab dagegen 42,42 %, resp. 42,33 % (gegen 33,6, resp. 33,9 % vor dem Ausschütteln mit Wasser).

0,2500 Grm. Subst. gaben 0,4287 Grm. AgCl, entspr. 42,42 % Cl.
0,2010 „ „ „ 0,3439 „ „ „ 42,33 „ „

Metallisches Natrium wirkt auf Fraction A von 78° Siedep. momentan ein, desgleichen auf Fraction B von 77½° Siedep. aber mit weniger Energie, auf Fraction 75°—76° dagegen erst nach einiger Zeit und sehr schwach, auf die Fractionen unter 75° scheinbar gar nicht.

Eine von 72°—75° aufgefangene Portion — aus einem Fractionskolben destillirt — wurde über Natrium stehen gelassen und darauf von demselben vorsichtig abdestillirt. Das Natrium wurde dabei kaum merklich angegriffen, was bei 74°—76° überging (ziemlich während der ganzen Destillation blieb das Thermometer constant bei 75° stehen), wurde für sich aufgefangen und analysirt.

0,2175 Grm. Subst. lieferten 0,4956 Grm. AgCl, entspr. 56,38% Cl.

0,2506 Grm. Subst., mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,0920 Grm. H_2O und 0,2455 Grm. CO_2, entsprechend 4,00 % H und 26,72 % C.

Das ursprüngliche Produkt hierzu — es wurde bei 75° übergehendes Oel für sich aufgefangen — wurde gleichfalls analysirt.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat gaben:

(I) 0,2139 Grm. Subst. 0,0825 Grm. H_2O und 0,2042 Grm. CO_2, entsprechend 4,28 % H und 26,03 % C.

(II) 0,2146 Grm. Subst. 0,0800 Grm. H_2O und 0,2055 Grm. CO_2, entsprechend 4,14 % H und 26,11 % C.

0,6818 Grm. Subst. lieferten nach der Methode von Carius 1,5890 Grm. AgCl, entsprechend 57,65 % Cl.

	Vor der Behandlung mit Natrium.		Nach der Behandlung mit Natrium.
	I.	II.	
C =	26,03	26,11	26,72
H =	4,28	4,14	4,00
Cl =	57,65	—	56,38

Am nächsten würden diese Zahlen der empirischen Formel $C_3H_6Cl_2O$ kommen, aus welcher 27,90 % C, 4,65 % H und 55,04 % Cl berechnet werden. Das gefundene Plus an Cl könnte von einer Verunreinigung durch Chloroform herrühren, welches sich auch in der That durch die Phenylcarbylaminreaction angezeigt fand. Die Dampfdichte fiel aber für obige Formel immer zu niedrig aus.

Dasselbe Fractionsprodukt, welches ich mit Natrium behandelte und analysirte, wurde mit concentrirter wässriger Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen und mehrere Stunden auf 80°—100° erhitzt. Nach dem Erkalten waren noch zwei Flüssigkeitsschichten im Rohre vorhanden; die untere hatte aber gegen ursprünglich bedeutend an Volumen abgenommen und fand sich an den Wandungen ein schwarzer, zuerst teigiger, später fest werdender Körper als dünner Ueberzug festgesetzt, welcher einen eigenthümlichen Geruch nach Melassenzersetzungsprodukten (Aldehydharzprodukte?) hatte.[1]) Die Röhren hatten beim Oeffnen einen geringen Druck. Die untere Flüssigkeitsschicht wurde von der darüber stehenden salzsauren Schicht getrennt, mit Wasser so oft durchgeschüttelt, bis die Salzsäurereaction verschwunden war, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt; die ganze Menge ging über von 60°—65°. Zwei Chlorbestimmungen davon ergaben 87,44 % Cl und 87,54 % Cl, während Chloroform 89,1 % Cl verlangt.

0,3275 Grm. Substanz lieferten 1,1575 Grm. AgCl, entsprechend 87,44 % Cl.

0,5895 Grm. Substanz lieferten 2,0720 Grm. AgCl, entsprechend 87,54 % Cl.

Die Dampfdichte wurde nach der neueren V. Meyer'schen Methode gefunden zu 4,24; berechnet 4,13 für Chloroform.

Wenn die Analyse auch ein Minus von Cl aufweist, so kann doch wegen des gefundenen hohen Procentgehaltes an Chlor kein Zweifel darüber existiren, dass das analysirte

[1]) Ein ähnlicher Körper bildet sich neben Monochloraldehyd, welches in wässriger Lösung bleibt, wenn Monochloracetal mit conc. Salzsäure eingeschlossen auf 120°—150° erhitzt wird.

Produkt wesentlich aus Chloroform besteht. Ob das Chloroform aber schon fertig gebildet als Gemengtheil in der Fraction 72°—75° vorhanden war, oder sich durch die Einwirkung der Salzsäure während der Erwärmung im Rohre aus einem anderen Körper erst gebildet hat, lässt sich bei diesem Versuche nicht entscheiden, um so mehr, als die Phenylcarbylaminreaction keine quantitativen Schätzungen gestattet.

Am ungezwungensten und mit dem Vorhergehenden am besten in Einklang zu bringen scheint mir die Annahme, dass wir es in der Fraction 72°—75° sowohl, wie in der umfassenderen von 70°—80° zu thun haben mit einem Gemenge von Chloroform und einem chlorfreien oder chlorarmen in naher Beziehung zum Aldehyd stehenden Körper, welches eine ähnliche Siedepunktsverschiebung zeigt, wie ein mehr oder minder hochgradiger Spiritus. Dem entsprechend gaben die Ausschüttelwässer mit ammoniakalischer Silberlösung stets den charakteristischen Silberspiegel, und wurde das Chloroform nicht nur in jedem Falle durch die Phenylcarbylaminreaction angezeigt, sondern konnte auch durch wiederholtes Rectificiren der von den einzelnen Darstellungen aufgesammelten, vor 70° übergegangenen Antheile des ursprünglichen, mit Wasser nicht mischbaren Oels eine zur Analyse genügende Menge Chloroform von 61°—63° Siedep. isolirt werden. Nach der Methode von Carius lieferten:

0,3766 Grm. Subst. 1,3477 Grm. AgCl, entspr. 88,6 % Cl.
0,5569 „ „ 1,9990 „ „ „ 88,9 „ „

	Gefunden.		Berechnet für
	I.	II.	$CHCl_3$.
Cl	88,6	88,9	89,1

Wenn auch die, aus den am niedrigsten siedenden Antheilen des in Wasser unlöslichen Produktes isolirbaren Quantitäten Chloroform relativ geringe waren, so verdient doch das constante Auftreten des Chloroforms, als für die Erklärung des Chloroformprocesses von Wichtigkeit, besonders hervorgehoben zu werden.

Bei Anwendung über Natrium absolut gemachten Alkohols und eines 33proc. Chlorkalks war Chloroform gleich-

falls in dem im Wasser unlöslichen Anheile des Destillates nachweisbar, und bei der Einwirkung im zugeschmolzenen Rohre — es wurden zuerst die den Alkohol enthaltenden dünnwandigen Glaskügelchen mit Glasscherben zusammen in das Einschmelzrohr hineingebracht, darauf die entsprechende Menge Chlorkalk geschichtet und die Mengung nach dem Zuschmelzen durch Umschütteln hergestellt — hatten sich trotz Anwendung sehr geringer Mengen der Ingredienzien in jedem Falle durch die Phenylcarbylaminreaction deutlich nachweisbare Mengen Chloroform gebildet.

2) Untersuchung des Ausschüttelwassers des Rohdestillates.

Dasselbe ist stark salzsauer, enthält viel Chlor gelöst und nimmt diejenige Menge Alkohol auf, die durch die Reactionswärme, ohne an der Reaction Theil genommen zu haben, mit übergetrieben wird. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es einen schönen Silberspiegel. Ein Theil desselben wurde durch Soda neutralisirt und darauf die Flüssigkeit zur Hälfte abdestillirt. Das Destillat, von intensivem Aldehydgeruch, wurde bei vorgelegtem Rückflusskühler längere Zeit mit frisch gefälltem Silberoxyd gekocht; aus dem klaren Filtrat krystallisirte nach dem Erkalten essigsaures Silber in den charakteristischen, weissen, biegsamen Nadeln.

Bei der Analyse lieferten:

0,2105 Grm. Subst. 0,1346 Grm. Ag, entspr. 63,95 % Ag.
0,2998 „ „ 0,1917 „ „ „ 63,94 „ „.

	Gefunden.[1])		Berechnet für
	I.	II.	$CH_3.COOAg$.
Ag =	63,95	63,94	64,66

Wegen des dabei auftretenden Silberspiegels ist die Bildung des essigsauren Silbers aus Aldehyd ausser Zweifel gestellt; es könnte sich aber auch theilweise durch Verseifung von im Ausschüttelwasser gleichzeitig gelöst ent-

[1]) Nach dem Ergebniss der Analyse ist es nicht unwahrscheinlich, dass gleichzeitig etwas gechlortes Aldehyd vorhanden gewesen sei.

haltenen und dem Aldehyd polymeren Essigäther gebildet haben; und in der That hat das ursprüngliche Destillationsgemenge den an Essigäther erinnernden erfrischenden Geruch und bildet sich, wie später dargethan werden soll, aus dem Isoamylalkohol bei der gleichen Behandlung der dem Essigäther entsprechende Isovaleriansäureisoamyläther in nicht unbeträchtlicher Menge. Es ist aber nie gelungen, den Essigäther zu isoliren und mit positiver Sicherheit nachzuweisen. Da stets mit wenigstens dem zehnfachen Volum Wasser ausgeschüttelt wurde, hätte derselbe zum grössten Theile in die wässrige Lösung gehen müssen; es konnte aber durch Aussalzen mit Kochsalz nie eine Ausscheidung von Essigäther erreicht werden, während sie sonst selbst aus stark verdünnter und mit Alkohol versetzter Lösung unschwer zu erhalten ist. Zum ferneren Nachweis des Essigäthers wurden ca. 2 Liter des Ausschüttelwassers mit Kalihydrat übersättigt, einige Stunden mit vorgelegtem Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt, hierauf in offener Schale zur Trockne verdampft, mit gepulverter arseniger Säure zu einem Pulver zusammengerieben und im Glasrohr erhitzt. Dabei konnte allerdings ein schwacher Kakodylgeruch wahrgenommen werden; eine Spur Essigsäure könnte aber wohl auch aus dem Aldehyd stammen, indem bekanntlich Aldehyd beim Kochen mit Alkalien unter theilweiser Verharzung essigsaures Alkali liefert.

Erklärung der Bildung von Aldehyd und Monochloracetal.

Wird das Destillat bei Lichtabschluss direct unter Wasser geleitet, so sinkt ein Theil desselben unter; es tritt aber sofort auch Explosion unter Wasser ein, sobald die Vorlage dem Lichte ausgesetzt wird. Nur bildete sich dann entweder blos eine äusserst geringe Menge des mit Wasser nicht mischbaren Oels, oder es kam, wie auch in mehreren Fällen trotz vorhergegangener Explosion mit starker Chlor- und Salzsäuregasentwicklung beobachtet wurde, zu gar keiner Abscheidung eines schwereren, gechlorte Produkte enthaltenden Oels; in der wässrigen Lösung fand sich

aber in letzterem Falle gleichfalls eine beträchtliche Menge Aldehyd. Diese letztere Beobachtung deutet darauf hin, dass Monochloracetal als ein secundäres Produkt der gleichzeitigen Einwirkung des Chlors auf Alkohol und Aldehyd aufzufassen sei, etwa folgender Gleichung entsprechend:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} HOC_2H_5 \\ HOC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} = HCl + H_2O + \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH \\ | \\ (OC_2H_5)_2 \end{matrix}.$$

Es ist dann leicht einzusehen, dass aus einer durch Wasser mehr oder weniger verdünnten Mischung von Alkohol und Aldehyd entweder gar kein Monochloracetal oder nur ganz unbeträchtliche Mengen davon gebildet werden können.

Die Bildung des Aldehyds, als eines directen Zersetzungsproduktes, ist aber leicht verständlich, wenn man mit R. Schmitt annimmt, dass das explosible Oel Unterchlorigsäureäthyläther sei. Die einfache Gleichung:

$$C_2H_5OCl = C_2H_4O + HCl$$

würde dann eine gleichzeitige Erklärung für das massenhafte Auftreten von Salzsäuregas neben Chlor und Unterchlorigsäuregas liefern.

Einwirkung von Chlorkalk auf Monochloracetal.

Das constante Auftreten des Chloroforms neben dem Monochloracetal und Dichloracetal deutet darauf hin, dass zwischen diesen gechlorten Produkten ein genetischer Zusammenhang besteht. Um denselben schrittweise verfolgen zu können, wurde reines Monochloracetal der Einwirkung eines hochgradigen (34proc.) Chlorkalks unterworfen. Von selbst trat dabei binnen 60 Stunden keine Reaction ein, wohl aber bei Wasserbadhitze, und wurden dann durch die Reactionswärme viel höher siedende Produkte mit übergetrieben. Bei nicht ganz reinem und besonders durch höher siedende Destillationsantheile verunreinigtem Monochloracetal trat übrigens bereits ohne Erwärmung Selbstdestillation ein.

Das grünlich gelbe Destillat zersetzte sich in der Vorlage lebhaft, aber nicht mehr explosionsartig unter Abgabe

von Chlor und Salzsäuregas, und bildete schliesslich zwei Schichten, eine obere wässrige, welche viel Salzsäuregas und Chlor gelöst enthielt, und eine schwerere, gechlorte Produkte enthaltende Schicht, welche zur grossen Hälfte aus unverändertem Monochloracetal bestand, deren höher siedende Antheile Dichloracetal und Trichloracetal enthielten, und in deren zuerst übergehenden Antheilen Chloroform und ein Aldehydkörper, jedenfalls gechlortes Aldehyd, unzweifelhaft nachgewiesen werden konnten. Das vor 100° übergehende wurde mit Wasser ausgeschüttelt, welches einen Theil davon löste, und darauf mit ammoniakalischer Silberlösung den charakteristischen Silberspiegel gab. Aus dem in Wasser unlöslichen Antheile des vor 100° siedenden liess sich nach dem Trocknen über Chlorcalcium und durch wiederholtes Rectificiren ein hauptsächlich aus Chloroform bestehendes Produkt von 60°—65° Siedep. isoliren; es lieferte 87,95 % Cl, während Chloroform 89,1 % verlangt.

0,4912 Grm. Subst. gaben 1,7464 Grm. AgCl, entspr. 87,95 % Cl.

Die Analyse einer Fraction von 77° lieferte folgende Chlormengen:

0,2915 Grm. Subst. gaben 0,6705 Grm. AgCl, entspr. 56,90 % Cl.
0,2593 „ „ „ 0,6005 „ „ „ 57,29 „ „

Aus den höher siedenden Antheilen konnte durch wiederholte fractionirte Destillation ein Produkt von 185°—190° Siedep. isolirt werden, welches sich durch die Analyse als Dichloracetal charakterisirte. Bei der Verbrennung mit Bleichromat lieferten:

0,3605 Grm. Subst. 0,2047 Grm. H_2O und 0,5070 Grm. CO_2, entsprechend 6,31 % H und 38,36 % C; ferner lieferten:

0,2380 Grm. Subst. 0,3590 Grm. AgCl, entspr. 37,35 % Cl, und
0,2123 „ „ „ 0,3230 „ „ „ 37,65 „ „

	Gefunden für Fraction 185°—190°.		Berechnet für $CHCl_2 . CH(OC_2H_5)_2$.
C =	38,36	—	38,50
H =	6,31	—	6,42
Cl =	37,35	37,65	37,96

Mit steigendem Siedepunkte nahm der Chlorgehalt noch zu.

Fraction 190°—200° enthielt 40,05 % Cl.

0,2847 Grm. Subst. lieferten 0,4610 Grm. AgCl, entspr. 40,05 % Cl.

Fraction 210°—220° enthielt 46,39 % Cl.

0,3785 Grm. Subst. gaben 0,7098 Grm. AgCl, entspr. 46,39 % Cl.

Trichloracetal enthält 48,09 % Cl.

Nachdem bis auf 210° abdestillirt war, erstarrte beim Wiedererkalten der Destillationsrückstand im Kölbchen zum Theil krystallinisch zu einer schmutzig braunen Masse. Bei 220° musste, weil wegen der geringen Menge des Materials durch Ueberhitzung eine totale Zersetzung eintrat, das Destilliren unterbrochen werden. Dass ich es aber in der höchst siedenden Fraction mit einem Produkt zu thun hatte, welches wesentlich Trichloracetal enthielt, ging wohl ausser aus der annähernden Chlorbestimmung noch unzweifelhaft daraus hervor, dass dasselbe beim Destilliren über Kalihydrat Chloroform lieferte, welches durch die Phenylcarbylaminreaction nachgewiesen werden konnte. Reines Monochloracetal und Dichloracetal geben nach dem Destilliren über Kalihydrat diese Reaction nicht.

Die Produkte der Einwirkung von Chlorkalk auf Monochloracetal sind also dieselben, welche wir als untergeordnete Bestandtheile des Produktes der Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylalkohol kennen gelernt haben; nur kommt hier noch das Trichloracetal hinzu als ein in der genetischen Reihe dem Chloroform näher stehendes Glied.

Die Einwirkung des Chlorkalks auf Aethylalkohol ist demnach sowohl eine oxydirende, als chlorirende. Die Oxydation vollzieht sich an dem Carbinolrest, während die drei Wasserstoffe des Methyls nach und nach chlorirt werden; geht dann die Einwirkung des Chlorkalks noch weiter, so zerfällt das Molekül.

Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohol nach anderen Mengenverhältnissen.

Da es zunächst auf die Bildung von Unterchlorigsäureäthylester abgesehen war, wurden zuerst immer äquivalente

Mengen von Chlorkalk und Alkohol zur Anwendung gebracht. In den meisten Fällen war dann auch der Kalkrückstand bei der Probe auf Jodkaliumstärkepapier völlig erschöpft an wirksamem Chlor, zuweilen waren es jedoch blos die oberen Schichten, während die unteren sich noch chlorkalkhaltig erwiesen. Es scheint deswegen auch auf Vollständigkeit der Mischung, den Grad der Erwärmung und mehr oder weniger plötzliches Eintreten der Reaction anzukommen.

Wurde mehr Alkohol angewendet, als den äquivalenten Mengen entspricht, dann trat die Reaction gleichfalls in der oben geschilderten Weise ein mit Selbstdestillation und Explosion in der Vorlage; nur waren dann in dem mit Wasser ausgeschüttelten Rohdestillate die niedriger siedenden, chlorhaltigeren Produkte stets in reichlicherer Menge vorhanden, wie folgende Zusammenstellung der Ausbeuten an verschieden siedenden Produkten bei Anwendung der äquivalenten und doppelten Menge Alkohol beweist.

5 Portionen à 67 Grm. Alkohol und 300 Grm. Chlorkalk von 33 % lieferten 220 Ccm. Rohdestillat. Nach dem Ausschütteln mit viel Wasser blieben 40 Ccm. mit Wasser nicht mischbares Oel übrig, davon destillirte aus einem gewöhnlichen Fractionskolben: (Destillat vorher nicht über Chlorcalcium getrocknet.)

bis 70°	1 Ccm.	2,4 %	
von 70°—80°	4 „	9,8 „	
„ 80°—100°	5 „	12,3 „	
„ 100°—150°	8,5 „	21,0 „	
„ 150°—160°	20,5 „	50,6 „	
„ 160°—180°	1,5 „	4,2 „	

5 Portionen à 134 Grm. Alkohol und 300 Grm. Chlorkalk von 33 % lieferten 540 Ccm. Rohdestillat. Nach dem Ausschütteln mit viel Wasser blieben 47 Ccm. mit Wasser nicht mischbares Oel übrig, davon destillirte aus einem gewöhnlichen Fractionskolben: (Destillat vorher nicht über Chlorcalcium getrocknet.)

bis 70°	1 Ccm.	2,1 %
von 70°—80°	12 „	25,5 „
„ 80°—100°	12 „	25,5 „
„ 100°—145°	9,5 „	20,2 „
„ 145°—160°	12,5 „	26,6 „
nach 160° nichts mehr.		

Die Anwendung der doppelten Menge Alkohol liefert also nur ein Plus von 7 Ccm. an gechlorten Produkten, aber ein ganz anderes Mengenverhältniss der einzelnen Fractionen. Diese Anreicherung an niedrig siedenden Produkten und speciell an Chloroform kann noch gesteigert werden durch Anwendung grösserer Quantitäten Alkohol, als bei den bis-

her beschriebenen Versuchen. Ein gleicher Effect wurde übrigens erreicht, wenn man den Alkohol von vorn herein mit dem gleichen oder einem mehrfachen Volum Chloroform verdünnte.

Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohol bei Zusatz von Wasser.

Zu den folgenden Versuchen wurde 34proc. Chlorkalk und vollkommen fuselfreier absoluter Alkohol des Handels verwendet.

1) Es wurden mehrere Portionen verarbeitet zu 300 Grm. Chlorkalk und 67 Grm. = 83 Ccm. Alkohol bei Zusatz eines gleichen Volums = 83 Grm. Wasser. Nach 7 Minuten trat Selbstdestillation ein mit heftiger Explosion in der Vorlage; aus den nach beendigter Reaction noch feuchten Kalkrückständen destillirte bei starkem Erhitzen nur Wasser. Das Produkt wurde zunächst von der wässrigen Schicht abgehoben, nochmals mit Wasser durchgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Es destillirten von 145 Ccm.

von	60°— 70°	5 Ccm.	3,4 %	Chloroformfraction
„	70°— 80°	18 „	12,4 „	
„	80°—100°	46 „	31,6 „	
„	100°—150°	40 „	27,5 „	
„	150°—160°	36 „	24,9 „	Monochloracetalfraction.

2) Es wurden mehrere Portionen verarbeitet zu je 300 Grm. Chlorkalk und 67 Grm. Alkohol mit Zusatz des doppelten Gewichts, also je 134 Grm. Wasser. Beginn der Selbstdestillation nach 12—15 Minuten, wobei noch sehr viel Salzsäure und Chlor frei wurden. Die untere Schicht des Destillates wurde mit viel Wasser ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Es destillirten von 336 Ccm.:

von	60°— 70°	190 Ccm.	56,5 %	Chloroformfraction
„	70°— 80°	105 „	31,2 „	
„	80°—100°	41 „	12,2 „	

Nach 100° gingen nur noch einige Tropfen über, aber von intensivem Geruch nach Monochloracetal.

3) Beim Verdünnen mit dem vierfachen Gewicht Wasser war Erwärmung merklich und es destillirten einige Tropfen nach 25 Minuten; lebhafte Selbstdestillation trat aber erst ein nach $^3/_4$ Stunden, und gingen nicht alle riechenden Produkte von selbst über. Von der unteren, zuvor noch mit viel Wasser ausgeschüttelten und wieder über Chlorcalcium getrockneten Schicht destillirten:

von 60°— 65°	250 Ccm.	77,9 %	}	Chloroform-fractionen.
„ 65°— 70°	36 „	11,2 „		
„ 70°— 80°	25 „	7,8 „		
„ 80°—100°	10 „	3,1 „		

nach 100° nichts mehr.

Was hiervon ursprünglich von 65°—100° überging, wurde nochmals über Chlorcalcium getrocknet, das vom Chlorcalcium abgegossene Produkt destillirte dann von 60°—65°.

4) Beim Verdünnen mit dem achtfachen Gewicht Wasser tritt schwache Selbstdestillation erst nach ca. 40 Minuten ein. (Angewendet wurden 5 resp. 15 Pfund Chlorkalk mit 560 resp. 1680 Grm. Alkohol und $4^1/_2$ resp. $13^1/_2$ Liter Wasser.) Um alle riechenden Produkte überzutreiben, musste schwach erwärmt werden. Von der unteren Schicht, zuvor noch mit viel Wasser ausgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet, gingen über:

von 60°—70°	465 Ccm.	98,1 %	}	Chloroformfraction (das meiste davon schon bis 65° übergegangen).
„ 70°—80°	9 „	1,9 „		

Nachher nichts mehr.

Was zuerst von 70°—80° überging, wurde nochmals über Chlorcalcium getrocknet und destillirte nachher gleichfalls bei 60°—65°.

5) Nach der den Lehrbüchern entnommenen Vorschrift zur Darstellung von Chloroform (3 Thle. Alkohol, 100 Thle. Wasser, 50 Thle. Chlorkalk) wurden aus 0,3 Kilo Alkohol,

10 Liter Wasser und 5 Kilo Chlorkalk bei Benutzung desselben Destillationsapparates, wie zu den Versuchen 3) und 4), 55 Grm. ziemlich reines Chloroform[1]) von 60°—63° Siedep. ohne Beimengung höher siedender gechlorter Produkte (nach vorhergegangener Ausschüttelung mit frischem Wasser) erhalten. Auch hierbei musste, wie bei den Versuchen 3) und 4), um einen möglichst geruchlosen und trocknen Kalkrückstand zu erhalten, durch Feuerung unter der Destillirblase nachgeholfen werden. Bei den Versuchen 1—5 war die obere wässrige Schicht, wie dies auch in den Chloroformfabriken der Fall ist, stark salzsäurehaltig. Der Kalkrückstand war erschöpft an Chlorkalk, die Waschwässer gaben eine schwache Aldehydreaction.

Aus den Versuchen 1) bis 3) geht hervor, dass beim Zusatz von Wasser die Menge des gebildeten Monochloracetals, als des niedrigst gechlorten Produktes, bedeutend, und zwar der Quantität des zugesetzten Wassers entsprechend, zurücktritt, während gleichzeitig eine Anreicherung an niedriger siedenden und höher gechlorten Produkten, vornämlich an Chloroform, stattfindet. Schon beim Zusatz des doppelten Gewichtes an Wasser sind nur noch Spuren von Monochloracetal gebildet worden, während die Chloroformfraction 56,5 % der Gesammtmenge der gechlorten Produkte ausmacht. Bei stärkerer Verdünnung verschwindet das Monochloracetal ganz und ist schon beim Zusatz des vierfachen Gewichtes Wasser fast nur Chloroform gebildet worden. Auch aus 2 Litern sogenannter höher siedender Chloroformrückstände, welche Herr Heuer in seiner Fabrik gesammelt und dem Laboratorium gütigst überlassen hatte, konnte keine Spur Monochloracetal isolirt oder durch Reactionen nachgewiesen werden.

Da nun Chloroform mit seinen Zwischenprodukten, wenn auch nur in geringen Mengen, erhalten wurde bei Anwendung von absolutem Alkohol — und vielleicht gar blos durch den Wassergehalt des Chlorkalks bedingt — bei ungenügen-

[1]) Diese Ausbeute wurde bei zwei Versuchen bei Anwendung gleicher Mengen der Ingredienzien erhalten.

dem Wasserzusatz aber noch Monochloracetal als das niedrigst gechlorte Produkt in grösserer oder geringerer Menge auftrat — selbst bei Verdünnung des Alkohols mit dem doppelten Gewicht Wasser war es noch nachweisbar —, so ist es wohl gerechtfertigt, den eigentlichen Chloroformprocess wesentlich nach denselben Gesichtspunkten aufzufassen, die oben betreffs der Einwirkung des Chlorkalks auf Alkohol dargelegt worden sind; nur dass vielleicht als wirkliche Zwischenglieder in der Chloroformdestillirblase nicht die gechlorten Acetale selbst, sondern blos die denselben entsprechenden gechlorten Aldehyde auftreten.

Dem zugesetzten Wasser würde dann nur die Rolle zufallen, den Process zu verlangsamen.

Indem sich die Reactionswärme auf ein grösseres Flüssigkeitsvolum zu vertheilen hat, wird die Selbstdestillation verzögert und deshalb dem Chlorkalk Gelegenheit geboten, zur vollen Wirkung zu kommen, durch welche, wie wir oben gesehen haben, schliesslich auch die Zwischenglieder, die gechlorten Aldehydkörper gespalten, und so das Chloroform als Endprodukt gebildet wird.

Nach dieser Anschauung könnte aus einem Molekül Alkohol blos ein Molekül Chloroform gebildet, und müsste der Carbinolrest des Alkohols zu Ameisensäure resp. Kohlensäure oxydirt werden. In der That ist in dem Kalkrückstande der Chloroformdestillirblase Ameisensäure nachgewiesen worden (Kolbe, Lehrbuch der organ. Chem., erste Aufl., I, 590); auch sprechen die Ausbeuten an Chloroform unbedingt für obige Anschauung. Die Ausbeute von 55 Grm. Chloroform aus 0,3 Kilo Alkohol ist wegen ungünstiger Dimensionen der Destillirblase, und weil schliesslich über freiem Feuer erhitzt werden musste, jedenfalls weit hinter der bestmöglichen zurückgeblieben. Aber selbst in Chloroformfabriken erhält man aus 1 Kilo Alkohol nur 1 Kilo Chloroform[1]), während, wenn aus einem Molekül C_2H_5OH

[1]) Gütige Mittheilung von Gehe & Co. — Nach dem Handelsbericht von Gehe & Co. vom 1. April 1881, S. 57 wurden erhalten aus 5608 Kilo 95proc. Alkohols, 5164,31 Kilo Chloroform I, 457,5 Kilo

sich 2 Molekūle $CHCl_3$ bildeten, aus 46 Gewichtstheilen Alkohol 239 Gewichtstheile Chloroform, aus 1 Kilo Alkohol also 5,19 Kilo Chloroform erhalten werden müssten. Der Annahme, dass aus einem Molekül C_2H_5OH ein Molekül $CHCl_3$ gebildet wird, würde eine Ausbeute von 2,59 Kilo Chloroform pro Kilo Alkohol entsprechen. Da selbst gegen diese Ausbeute die aus der Fabrik berichtete um über die Hälfte zu gering ausfällt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass folgender Ausdruck der den Ausbeuteverhältnissen am meisten entsprechende sein wird:

$$4\,C_2H_5OH + 16\,CaOCl_2 = 13\,CaCl_2 + 3\,(HCOO)_2Ca + 8\,H_2O + 2\,CHCl_3.$$

Danach würde nur der vierte Theil des im Alkohol vorhandenen Kohlenstoffs zur Chloroformbildung verwerthet (vergl. Kolbe, Lehrb. der organ. Chemie, I. Aufl., I, 590).

II. Einwirkung von Chlorkalk auf chemisch reinen Methylalkohol.

Es wurden wie beim Aethylalkohol der Gleichung:

$$2\,CaOCl_2 + 2\,CH_3OH = CaCl_2 + Ca(OH)_2 + 2\,CH_3OCl$$

entsprechende Mengen 26,7proc. Chlorkalks und chemisch reinen, aus oxalsaurem Methyl dargestellten Methylalkohols innig gemengt in der Erwartung, eine ähnliche Einwirkung wie zwischen Aethylalkohol und Chlorkalk beobachten zu können. Innerhalb 60 Stunden trat aber bei wiederholten Versuchen von selbst keine Reaction ein. Bei Wasserbadhitze ging ein gelblich grün gefärbtes, Salzsäure-, Chlor- und jedenfalls auch Unterchlorigsäuregas ausstossendes, in der Vorlage am Licht nicht explodirendes Destillat über. Beim Zusatz von Wasser zu diesem Destillat konnte keine Abscheidung eines schweren, gechlorte Produkte enthaltenden Oels beoabachtet werden, wohl aber eine lebhafte Gas-

Chloroform II und 25,32 Kilo Rückstand von 40°—115° Siedep.; unter Chloroform I diejenigen Rectificationsfractionen zu verstehen, welche auf Schwefelsäure nicht reagiren, und Chloroform II dasjenige, was diese Reaction zeigt.

entwicklung, vielleicht zum Theil von Methylchlorid, welches in Wasser schwerer löslich ist, als in Methylalkohol. Die entweichenden Gase explodirten mit heftigem Knall beim Hineinhalten eines brennenden Spahnes. Das mit Wasser versetzte Destillat gab starke Salzsäurereaction, aber in keinem Falle die Phenylcarbylaminreaction; ein Silberspiegel konnte bei der Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung gleichfalls nicht erhalten werden. Im Destillate war noch viel Methylalkohol enthalten und konnte derselbe nach dem Trocknen über gebranntem Kalk durch Rectification wiedergewonnen werden.

Der negative Erfolg des Experimentes steht aber jedenfalls im vollsten Einklange mit der Beobachtung von Belohoubek[1]), dass sich aus chemisch reinem, gleichfalls aus Oxalsäuremethyläther dargestelltem Methylalkohol kein Chloroform bildet. Sie entspricht auch vollkommen den Beobachtungen, welche wir beim Aethylalkohol gemacht haben, indem wir fanden, dass das Chlor nie an den Carbinolrest trat, sondern derselbe zu Ameisensäure, resp. Kohlensäure oxydirt wurde; deswegen konnten sich zunächst auch keine, den gechlorten Acetalen entsprechende gechlorte Methylale bilden.

Anmerkung. Bei sogenanntem reinen Methylalkohol des Handels trat bei gleicher Behandlung eine Selbstdestillation mit explosionsartiger Zersetzung des Destillates ein und konnte aus dem Destillate eine nicht unbeträchtliche Menge eines mit Wasser nicht mischbaren schweren Oels erhalten werden, welches viel Chloroform, zugleich aber auch bis 150° siedende, hoch gechlorte Produkte enthielt, Fraction 110° bis 115° mit 42,8 % Cl, Fraction 130°—135° mit 48,4 % Cl.

III. Einwirkung von Chlorkalk auf Isoamylalkohol.

Der als rein bezogene Amylalkohol wurde noch wiederholt rectificirt, und nur der von 130°—132° übergehende Antheil zur Reaction verwendet; der angewendete Chlorkalk war 28proc. Die Mengenverhältnisse wurden wieder folgender Gleichung entsprechend gewählt:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 165, 347. — Das. Suppl. 7, 218, 377.

$$2\,CaOCl_2 + 2\,C_5H_{11}OH = CaCl_2 + Ca(OH)_2 + 2\,C_5H_{11}OCl.$$

Die Selbstdestillation beginnt nach ca. $^3/_4$ Stunden; es findet in der Vorlage lebhafte, aber nicht explosionsartige Ausstossung von Chlor und Salzsäuregas statt. Das Destillat in der Vorlage bestand aus einer unteren, salzsäurehaltigen, wässrigen Schicht und einem oben schwimmenden Oel. Dasselbe wurde, nachdem es zuvor noch mit frischem Wasser ausgeschüttelt worden, über geglühter Pottasche entwässert. Von der Pottasche abgegossen, liess es sich bis 170° fast ohne Zersetzung destilliren; von da ab trat starke Zersetzung mit Salzsäureentwicklung ein. Von 640 Ccm. des mit geglühter Pottasche entwässerten Rohdestillates gingen über:

von 70°—100°	12 Ccm.		
„ 100°—110°	23	„	
„ 110°—125°	55	„	wesentlich Isoamylalkohol.
„ 125°—135°	140	„	
„ 135°—140°	143	„	
„ 140°—170°	85	„	
mit Zersetzung	182	„	(Rest im Destillationsgefäss.)

Es ist aber möglich, die höher als 170° siedenden Produkte bei stark vermindertem Drucke ohne Zersetzung zu destilliren. Die meisten der erhaltenen Fractionen waren leichter als Wasser, blos der etwa bei $^1/_4$ Atmosphärendruck nach 170° übergehende Antheil sank allein für sich im Wasser unter, desgleichen ein nach der Entfernung des Valerals durch wiederholtes Rectificiren zu erhaltendes, hoch gechlortes Produkt von 70°—75° Siedep.

Die vor 100° siedenden Produkte gaben die Phenylcarbylaminreaction. Chloroform konnte aber nicht in fassbarer Menge isolirt werden und dürfte wohl von einer geringen Verunreinigung des Amylalkohols durch Aethylalkohol herstammen. In bereits fassbarer Menge ist Valeral vorhanden, welches sich durch Behandeln mit saurem schwefligsauren Natron leicht isoliren lässt; es wurde nach der Zersetzung der Natriumbisulfitdoppelverbindung durch den Siedepunkt verificirt. Aus dem nach dieser Behandlung übrig bleibenden und gleichzeitig mit der wässrigen Lösung durch

ein leinenes Tuch gepressten, mit Wasser nicht mischbaren Oel konnte ein gechlortes Produkt von 72° Siedep. isolirt werden, welches sich bei der Analyse als sauerstofffrei erwies.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat gaben:

0,3403 Grm. Substanz 0,2765 Grm. H_2O und 0,6117 Grm. CO_2, entsprechend 9,03 % H und 49,02 % C.

0,4490 Grm. Substanz lieferten 0,7625 Grm. AgCl, entsprechend 42,01 % Cl.

0,2739 Grm. Substanz lieferten 0,4666 Grm. AgCl, entsprechend 42,14 % Cl.

Fraction 73°—75° lieferte 41,31 % Cl.

0,1077 Grm. Subst. gaben 0,1799 Grm. AgCl, entspr. 41,31 % Cl.

Fraction 70°—71° lieferte 42,62 % Cl, resp. 42,66 % Cl.

0,4075 Grm. Subst. gaben 0,7061 Grm. AgCl, entspr. 42,62 % Cl.
0,3000 „ „ „ 0,5173 „ „ „ 42,66 „ „

Fraction 68°—70° lieferte 44,5 % Cl, resp. 44,6 % Cl.

0,2649 Grm. Subst. gaben 0,4762 Grm. AgCl, entspr. 44,5 % Cl.
0,3357 „ „ „ 0,6054 „ „ „ 44,6 „ „

Das sauerstofffreie Produkt würde seiner Zusammensetzung nach am nächsten einem Butylchlorür kommen, welches aber nach dem Ergebniss der Analyse — und wofür auch der Umstand spricht, dass die Fraction wenige Grade nach abwärts einen um $2^1/_2$ Proc. höheren Chlorgehalt zeigte — mit einem höher gechlorten Produkte, vielleicht mit dem von vornherein nachgewiesenen Chloroform verunreinigt ist.

	Gefunden für Fraction 72°.	Butylchlorür.
C	= 49,02	51,88
H	= 9,03	9,73
Cl	= 42,07 (Mittelwerth)	38,38
	100,12	

Würde aus einer grösseren Quantität sich nun wirklich reines Butylchlorür isoliren lassen, dann würde wieder durch die Einwirkung des Chlorkalks der Carbinolrest abgespalten worden sein, etwa im Sinne der einfachsten Gleichung:

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ CH_2OH \end{matrix} + \begin{matrix} HOCl \\ HOCl \end{matrix} = C_4H_9Cl + H_2O + HCl + HCOOH.$$

Aus den Fractionen von 110°—170° konnte eine bedeutende Menge Isoamylalkohol wiedergewonnen werden.

Die ersten Antheile der zunächst bei vermindertem Druck zu destillirenden, höher siedenden Fraction lassen sich, nachdem sie erst von den chlorhaltigeren, höchst siedenden Produkten durch wiederholtes Fractioniren bei vermindertem Druck zum grössten Theile getrennt sind, nachher ohne wesentliche Zersetzung bei gewöhnlichem Druck destilliren; sie sieden dann zwischen 180° und 190° und haben einen intensiven Geruch nach Isovaleriansäureisoamyläther. Sie waren aber noch schwach chlorhaltig und lieferten zunächst bei der Verbrennung 66,28 %, resp. 65,98 % C und 12,12 %, resp. 11,22 % H, während die Verbindung: $C_4H_9COOC_5H_{11}$ 69,76 % C und 11,63 % H enthält.

Bei der Verseifung mit Kalilauge ging aber reiner Isoamylalkohol über von 130°—132° Siedep., welcher bei der Analyse auf die Formel stimmende Zahlen lieferte.

0,3008 Grm. Substanz gaben 0,3715 Grm. H_2O und 0,7537 Grm. CO_2, entsprechend 13,72 % H und 68,34 % C.

	Gefunden.	Berechn. für $C_5H_{11}OH$.
C =	68,34	68,18
H =	13,72	13,64

Aus dem Retortenrückstande konnte Isovaleriansäure durch Schwefelsäure frei gemacht werden. Dieselbe hatte, über Chlorcalcium getrocknet und durch Rectification gereinigt, den Siedepunkt 175° und lieferte bei der Verbrennung auf die Formel stimmende Zahlen:

0,3000 Grm. Substanz gaben 0,2621 Grm. H_2O und 0,6448 Grm. CO_2, entsprechend 9,71 % H und 58,62 % C.

	Gefunden.	Berechn. f. $C_4H_9.COOH$.
C =	58,62	58,82
H =	9,71	9,80

Die obige Fraction 180°—190° enthält also wesentlich Isovaleriansäureisoamyläther.

Ueber die noch höher siedenden Produkte konnte wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit und wegen Mangel an Material noch kein Aufschluss erzielt werden.

Dresden, organ. Laboratorium des Polytechnikums.

Zur Kenntniss des Urethans;

von

Wilhelm Schmid.

Im 33. Bande, S. 92 (Jahrg. 1840) der Liebig'schen Annalen hat Stenhouse einen von ihm durch Einleiten von Chlor in alkoholische Cyanquecksilber- oder Cyanwasserstofflösung erhaltene Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_{14}N_2Cl_2O_4$ beschrieben. Die moleculare Constitution dieser Verbindung wurde erst 30 Jahre später von C. Bischoff[1]) erkannt, welcher zeigte, dass dieser Körper nichts anderes, als Dichloräthylidenurethan:

$$CHCl_2.CH<\begin{matrix}NH-CO-OC_2H_5\\NH-CO-OC_2H_5\end{matrix}$$

sei. Sodann fand Bischoff, dass beim Einleiten von Chlor in stark cyanwasserstoffhaltigen und auf 0° abgekühlten Alkohol auch das Monochloräthylidenurethan entsteht, und stellte ferner nach dem Vorgange Nencki's[2]) aus Urethan und Aldehyden eine ganze Reihe ähnlich constituirter Verbindungen dar.

Gelegentlich anderweitiger Versuche habe ich nun gefunden, dass durch directe Einwirkung von Chlor auf Urethan, resp. Aethylidenurethan das Dichlor- und Monochloräthylidenurethan leicht und in nahezu berechneter Menge erhalten werden können.

Wird nämlich trocknes Chlorgas in das auf 90°—100° erwärmte Urethan in mässigem Strome eingeleitet, so wird Chlor absorbirt, und das bei dieser Temperatur flüssige Urethan verwandelt sich allmählich in eine feste, weisse, krystallinische Masse. Das neue Produkt, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, wird durch Umkrystallisiren aus 50proc. Alkohol leicht rein in Form feiner weisser Nadeln erhalten. Die Elementaranalyse eines so dargestellten

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 7, 628.

[2]) Das. 7, 158.

und über Schwefelsäure getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen:

0,2886 Grm. der Substanz, mit chromsaurem Blei und vorgesetzter Kupferspirale verbrannt, lieferten 0,3730 Grm. CO_2 und 0,1424 Grm. H_2O oder 35,24 % C und 5,47 % H.

0,2522 Grm. der Substanz lieferten 0,3272 Grm. CO_2 und 0,1240 Grm. H_2O oder 35,36 % C und 5,47 % H.

0,3371 Grm. der Substanz gaben bei 717,5 Mm. Barometerstand und 15° 31,6 Ccm. N, entsprechend 10,31 % N.

0,2896 Grm. der Substanz gaben bei 716,0 Mm. Barom. und 13° 26,8 Ccm. N, entsprechend 10,31 % N.

0,2110 Grm. der Substanz, mit NO_3H und $AgNO_3$ im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, gaben 0,2208 Grm. AgCl oder 25,98 % Cl.

0,1770 Grm. der Substanz gaben 0,1574 Grm. AgCl oder 25,93 % Cl.

Die erhaltenen Zahlen stimmen gut mit der Formel des Dichloräthylidenurethans, $C_8H_{14}N_2Cl_2O_4$, überein:

	Berechnet.	Gefunden.	
C	35,19 %	35,34	35,36
H	5,16 „	5,47	5,47
N	10,25 „	10,31	10,31
Cl	26,07 „	25,98	25,93

Schon die Resultate dieser Analysen machten es sehr wahrscheinlich, dass dieser Körper mit dem von Stenhouse aus Chlor und alkoholischen Cyanquecksilber- oder Cyanwasserstofflösungen dargestellten, und von C. Bischoff als Dichloräthylidenurethan erkannten Körper identisch sei. Der vollständigen Sicherheit halber wurde der Stenhouse'sche Körper durch Einleiten von Chlor in alkoholische Cyanquecksilberlösung dargestellt. Die Reaction verlief ganz wie Stenhouse dieselbe beschrieben; die entstandene Verbindung wurde umkrystallisirt und mit der von mir aus Chlor und Urethan dargestellten verglichen.

Beide Körper krystallisiren in langen, feinen und farblosen Nadeln. Mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, lösen beide Körper sich unter geringer Bräunung auf und werden durch Wasser anscheinend unverändert wieder ausgefällt. Wurden beide Körper mit concentrirter Schwefelsäure stärker erwärmt, so gaben dieselben einen stechenden, an Chloral erinnernden Geruch. Der Schmelzpunkt des

Stenhouse'schen Körpers wurde bei 120°, der des von mir erhaltenen bei 122° (uncorrigirt) gefundenen. Was die Verschiedenheit der Schmelztemperaturen anbetrifft, so halte ich den von mir bei 122° gefundenen für richtiger, da die aus Chlor und Urethan dargestellte Substanz bedeutend leichter rein erhalten werden kann, als die nach dem Stenhouse'schen Verfahren erhaltene. Aus der sonstigen Uebereinstimmung der beiden Substanzen geht zweifellos ihre Identität hervor. Die Bildung der Verbindung aus Chlor und Urethan kann man sich nach folgendem Schema erklären:

$$C_3NH_7O_2 + Cl_8 = \underset{\text{Dichloraldehyd}}{C_2Cl_4H_2O} + COCl_2 + NH_4Cl + HCl,$$

und in der zweiten Phase:

$$[C_3NH_7O_2]_2 + C_2Cl_2H_2O = C_8H_{14}O_4N_2Cl_2 + H_2O.$$

Das Chlorkohlenoxyd setzt sich dann mit Wasser sofort zu Kohlensäure und Salzsäure um. In der That entsteht dabei, wie ich mich überzeugt habe, ausser Dichloräthylidenurethan nur noch Chlorammonium und Kohlensäure. Die Ausbeute an der ersten Verbindung beträgt 80 % der berechneten Menge.

Es war nun von Interesse, zu erfahren, ob durch die Einwirkung von Chlor auf Aethylidenurethan ebenfalls der Stenhouse'sche Körper entstehen werde. Zu dem Zwecke wurde trocknes Chlorgas in eine gesättigte Lösung von Aethylidenurethan in absolutem Alkohol eingeleitet, bis die Flüssigkeit, welche sich dabei auf 60°—70° erwärmte, auch nach dem Abkühlen kein Chlor mehr absorbirte. Wasserzusatz fällt nun aus der alkoholischen Lösung einen weissen krystallinischen Körper, der durch Umkrystallisiren aus 50 % Alkohol gereinigt wurde. Derselbe krystallisirt in feinen farblosen Nadeln und schmilzt bei 148° (uncorrigirt). Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,2396 Grm. der Substanz gaben 0,3571 Grm. CO_2 und 0,1484 Grm. H_2O oder 40,65 % C und 6,88 % H.

0,2720 Grm. der Substanz gaben 0,1634 Grm. AgCl oder 14,85 % Cl.

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel, dass die durch Ein-

leiten von Chlor in alkoholische Aethylidenurethanlösung erhaltene Substanz identisch ist mit dem früher von C. Bischoff aus Monochloracetal und Urethan dargestellten Monochloräthylidenurethan:

$$CH_2Cl.CH\begin{matrix}NH-CO-OC_2H_5\\NH-CO-OC_2H_5\end{matrix}.$$

Die Verbindung $C_8H_{15}N_2ClO_4$

	enthält:	gefunden:
C	40,26 %	40,65 %
H	6,29 „	6,88 „
Cl	14,88 „	14,85 „

Ebenso stimmt der von Bischoff bei 147° gefundene Schmelzpunkt damit überein. Auch hier beträgt die Ausbeute an Monochloräthylidenurethan wenigstens 80 % der berechneten Menge. Die Bildung des Chloräthylidenurethans erfolgt demnach durch einfache Substitution nach folgender Gleichung:

$$CH_3.CH\begin{matrix}NH-CO-OC_2H_5\\NH-CO-OC_2H_5\end{matrix} + 2Cl$$
$$= CH_2Cl.CH\begin{matrix}NH-CO-OC_2H_5\\NH-CO-OC_2H_5\end{matrix} + HCl.$$

Wilm und Wischin[1]) geben an, dass durch „Zusammenbringen" von Aldehydammoniak mit Chlorkohlensäureäther, Urethan, Aldehyd und Salzsäure entstehen gemäss der Gleichung:

$$CH_3.CH\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + Cl.CO-OC_2H_5 = NH_2-CO-OC_2H_5$$
$$+ CH_3.CHO + HCl.$$

Da ich für die oben beschriebenen Versuche grössere Quantitäten Aethylidenurethan nach Nencki's[2]) Vorschrift darstellte, und gerade bei Gegenwart von Salzsäure, Aldehyd mit Urethan sich unter Wasseraustritt zu Aethylidenurethan vereinigen, so war uns die obige Angabe von Wilm und Wischin befremdend, insofern in der Reaction von Chlor-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 147, 154.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 7, 158.

kohlensäureäther auf Aldehydammoniak alle zur Bildung des Aethylidenurethans nöthigen Bedingungen zusammentreffen. Dass in der That die Umsetzung zwischen Chlorkohlensäureäther und Aldehydammoniak in dem zuletzt angedeuteten Sinne stattfindet, geht aus Folgendem hervor. 32 Grm. Chlorkohlensäureäther und 25 Grm. Aldehydammoniak (äquivalente Mengen) wurden 3 Tage lang in einem lose verschlossenen Kolben bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Das Aldehydammoniak löste sich zuerst auf, und unter Entwicklung von Wärme erstarrte die Lösung nach dieser Zeit zu einem weissen Krystallbrei. Die gebildete Substanz wurde durch Waschen mit Benzol von dem noch anhängenden Chlorkohlensäureäther befreit und durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem Wasser gereinigt. Die zur Elementaranalyse über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

0,3218 Grm. der Substanz gaben 0,5555 Grm. CO_2 und 0,2421 Grm. H_2O oder 47,079 % C und 8,35 % H.

0,3407 Grm. der Substanz gaben bei 724,0 Mm. Barometerstand und 20,0° 42,5 Ccm. N oder 13,62 % N.

Das Aethylidenurethan: $C_8H_{16}N_2O_4$

	enthält:	gefunden:
C	47,05 %	47,08 %
H	7,84 „	8,35 „
N	13,72 „	13,62 „

Der Schmelzpunkt liegt bei 125° (uncorr.). Die Substanz ist demnach mit dem von Nencki durch Einwirkung von Aldehyd auf Urethan erhaltenen Aethylidenurethan identisch. Ich habe vielfach Aethylidenurethan aus Chlorkohlensäureäther und Aldehydammoniak bereitet. Es ist dabei zu beachten, dass die Reaction möglichst langsam bei niedriger Temperatur erfolge. Wird das Gemisch der beiden Substanzen gelinde erwärmt, so findet eine stürmische Reaction statt; es entweicht Aldehyd, und in der Flüssigkeit findet sich Urethan. Wie schon hervorgehoben, zerfällt Aethylidenurethan, mit Salzsäure erwärmt, rasch in Aldehyd und Urethan. Wahrscheinlich haben auch Wilm und Wischin Chlorkohlensäureäther auf Aldehydammoniak bei höherer

Temperatur einwirken lassen, und deshalb nicht Aethylidenurethan, sondern Aldehyd und Urethan erhalten.

Nencki's Laboratorium in Bern.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Citronensäure und Resorcin;

von

Max Wittenberg.

Die Resultate der Untersuchungen von M. Nencki, N. Sieber und W. Schmid: „Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen“ [1]) machten es wünschenswerth, auch das Verhalten der mehrbasischen Fettsäuren zu Phenolen bei Gegenwart wasserentziehender Agentien kennen zu lernen.

Von den mehrbasischen Fettsäuren ist die Citronensäure am leichtesten zu beschaffen. Ich habe deshalb zunächst das Verhalten dieser Säure beim Erhitzen mit Resorcin und conc. Schwefelsäure zum Gegenstande einer Untersuchung gewählt und gefunden, dass in der That dabei eine Reaction stattfindet, und ein krystallinisches, wohl charakterisirtes Produkt entsteht, welches ich in Folgendem beschreiben will.

Werden ein Theil der bei 150° getrockneten Citronensäure, ein Theil Resorcin und 2,5 Thle. englischer Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben im Oel- oder auf dem Sandbade allmählich erhitzt, so geräth die Schmelze in starkes Schäumen, wobei ausser Wasser hauptsächlich Kohlenoxyd, daneben Kohlensäure und schweflige Säure entweichen. Bei Anwendung von 60 Grm. Citronensäure, 60 Grm. Resorcin und 150 Grm. conc. Schwefelsäure habe ich die Schmelze etwa eine Stunde lang auf 180° erhitzt, bis das Schäumen nachgelassen, und die Schmelze kleinblasig geworden. Bei Anwendung von 15 Grm. Citronensäure genügt ein halbstündiges Erhitzen auf 180°.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 147 ff., 537 ff.

Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Das neue Produkt scheidet sich hierbei als stark braun gefärbte, zum Theil harzige Masse ab. Nach mehrstündigem Stehen wird filtrirt und der auf Fliesspapier getrocknete Filterrückstand mit etwa 3—5proc. Salzsäure ausgezogen. Aus der heiss filtrirten, salzsauren Lösung scheidet sich beim Erkalten die neue Substanz krystallinisch aus. Die abfiltrirten Krystalle werden durch 2—3maliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle leicht rein erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 15 Proc. der nach der auf S. 128 mitgetheilten Gleichung berechneten Menge.

So lange das entstandene Produkt nicht ganz rein ist, löst es sich in Alkalien mit weinrother Färbung und fluorescirt blaugrün. Ist der Körper ganz rein, so ist die alkalische Lösung farblos und hat eine reine, schön blaue Fluorescenz. Die Substanz krystallisirt in schwach gelb gefärbten Nadeln. Sie enthält Krystallwasser, welches sie aber schon an der Luft verliert.

Die Elementaranalysen des bei 100°—110° getrockneten Präparates ergaben Zahlen, welche der Formel $C_{21}H_{18}O_6$ entsprechen.

0,2297 Grm. der Substanz gaben 0,5783 Grm. CO_2 und 0,1022 Grm. H_2O oder 68,65 % C und 4,94 % H.

0,2217 Grm. der Substanz gaben 0,5583 Grm. CO_2 und 0,0983 Grm. H_2O oder 68,67 % C und 4,92 % H.

I.	II.	Die Verbindung $C_{21}H_{18}O_6$ enthält:
68,65 % C	68,67 % C	68,85 % C
4,94 „ H	4,92 „ H	4,91 „ H
26,41 „ O	26,41 „ O	26,24 „ O

Die Substanz, welche ich wegen ihrer schönen blauen Fluorescenz „Resocyanin“ nennen werde, ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, schwer löslich in heissem, ziemlich leicht löslich in Alkohol und wenig löslich in Aether. In Capillarröhrchen schmilzt sie bei 185°. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Kalte, alkoholische Lösung des Resocyanins giebt, mit Bromdampf oder Bromwasser im Ueberschusse versetzt, ein

krystallinisches Substitutionsprodukt, das Resocyaninhexabromid, das, aus Alkohol umkrystallisirt, schwach rosarothe, glänzende Blättchen darstellt. Sie sind in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich und schmelzen in Capillarröhrchen bei 250° unter theilweiser Zersetzung. Die lufttrocknen Krystalle verlieren über Schwefelsäure nichts mehr an Gewicht; sie enthalten also kein Krystallwasser.

0,2785 Grm. der Substanz gaben 0,3041 Grm. CO_2 und 0,0451 Grm. H_2O oder 29,78 % C und 1,79 % H.

0,2783 Grm. der Substanz gaben 0,3747 Grm. BrAg, entsprechend 57,29 % Br.

Versuch.	Das Resocyaninhexabromid $= C_{21}H_{12}Br_6O_6$ enthält:
29,78 % C	30,00 % C
1,79 „ H	1,43 „ H
57,29 „ Br	57,14 „ Br
— „ O	11,43 „ O

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Resocyanin habe ich ein krystallinisches Nitroderivat erhalten, welches ich noch nicht analysirt habe.

Mit dem doppelten Gewichte Essigsäureanhydrid mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, giebt das Resocyanin ein Diacetylderivat, das beim Erkalten der Lösung in langen, atlasglänzenden, weissen Nadeln sich ausscheidet. Das wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte und über Schwefelsäure getrocknete Produkt ergab folgende Zahlen:

0,2193 Grm. Substanz gaben 0,5354 Grm. CO_2 und 0,0975 Grm. H_2O oder 66,58 % C und 4,94 % H.

0,2494 Grm. Substanz gaben 0,6071 Grm. CO_2 und 0,1116 Grm. H_2O oder 66,38 % C und 4,97 % H.

I.	II.	Berechnet für $C_{21}H_{16}(C_2H_3O)_2O_6$.
66,58 % C	66,38 % C	66,66 % C
4,94 „ H	4,97 „ H	4,88 „ H

Dieses Acetylderivat schmilzt in Capillarröhrchen bei 150°. In Wasser ist es sehr schwer löslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Aether. Von verdünnter Natronlauge in der Kälte wird es nicht gelöst, und erst beim Erwärmen erfolgt die Lösung, jedoch unter Zersetzung.

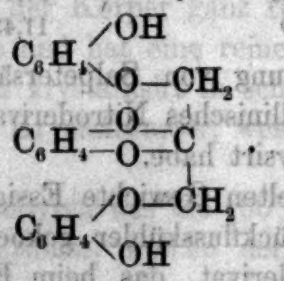
Betrachtet man nun die Zusammensetzung des Reso-

cyanins und die bei seiner Bildung auftretenden Gase, so unterliegt es kaum einem Zweifel, dass das auftretende Kohlenoxyd von der Citronensäure abgespalten wird, und dass die Reaction hier nach folgender Gleichung geschieht:

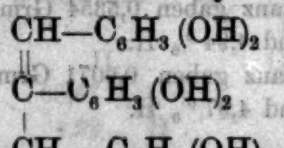
$$C_6H_8O_7 + 3C_6H_6O_2 = C_{21}H_{18}O_6 + 3CO + 4H_2O.$$

Das Auftreten von Kohlensäure und schwefliger Säure gehört einer secundären Reaction an, indem ein Theil der Citronensäure zerstört wird, und andererseits das Kohlenoxyd bei der hohen Temperatur mit SO_3 sich zu CO_2 und SO_2 umsetzt.

Zieht man ferner den Umstand in Betracht, dass das Resocyanin nur zwei, durch Acetyl ersetzbare Hydroxylwasserstoffe enthält, so ergiebt sich folgende wahrscheinlichste Structurformel des Resocyanins:



Die Substanz wäre demnach eine Aetherart, entstanden durch Verbindung von drei Resorcinmolekülen mit Propan, (C_3H_8), unter Austritt von 4 Mol. Wasser. Eine andere mögliche Structurformel des Resocyanins wäre folgende:



Der Umstand aber, dass nur zwei Wasserstoffe des Resocyanins durch Acetyl ersetzbar sind, spricht zu Gunsten der ersten Annahme.

Ich bin mit der weiteren Untersuchung des Resocyanins, sowie in der eingangs angedeuteten Richtung beschäftigt und hoffe, bald weitere Resultate mittheilen zu können.

Nencki's Laboratorium in Bern, im Juni 1881.

Methoden und Untersuchungen der physikalischen Chemie;

von

Otto Pettersson.[1])

Die Untersuchung der Wärmetönung und Volumenveränderung fester Körper beim Schmelzen und in der Nähe des Schmelzpunktes, welche den hauptsächlichen Gegenstand vorliegender Arbeit bilden, ist eine ziemlich complicirte Aufgabe, weil die experimentellen Methoden, welche dieses wenig untersuchte Gebiet aufzuklären helfen sollen, eben da, wo es sich um den Uebergang der Körper aus dem festen in den flüssigen Zustand handelt, sehr umständlich und schwerfällig werden und bisweilen, wenn man ihre Schärfe nicht durch ausserordentliche Vorsichtsmassregeln auf's Aeusserste steigert, ihren Dienst versagen. Die thermische Bestimmung wird umständlich, weil die latente Schmelzwärme nach dem üblichen Verfahren nicht besonders, sondern immer im Verein mit der spec. Wärme des Körpers im flüssigen und festen Zustand gemessen werden kann, wodurch die Mühe und die Fehler der Bestimmung verdreifacht werden, und sie wird unsicher, weil die Körper ihre Schmelzwärme bei freiwilligem Schmelzen und Erstarren nicht momentan, sondern sehr langsam abgeben oder aufnehmen, wodurch die Genauigkeit der calorimetrischen Bestimmung, welche bekanntlich ein rasches Ausführen voraussetzt, ausserordentlich verringert wird. Person erfand deshalb die sog. compensirten Calorimeter, wodurch die Wärmeverluste während der Experimente ausgeglichen werden sollten. Da wir den Aufwand und die zu derartigen Versuchen nothwendigen complicirten Vorrichtungen vermeiden wollten, mussten wir uns bestreben, ein Verfahren aufzufinden, welches die latente Schmelzwärme der Körper rasch und sicher zu bestimmen er-

[1]) Wesentlich aus Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups. Ser. III vom Verfasser mitgetheilt. In die Abschnitte IV und VI sind zahlreiche, bisher noch nicht veröffentlichte Beobachtungen aufgenommen worden.

laubt, weil wir nur mit einer solchen Methode weiter in dem grossen Gebiete der organischen und anorganischen chemischen Verbindungen vorzudringen hoffen konnten. Durch die in Abschnitt IV beschriebene Methode ist die Bestimmung der latenten Schmelzwärme so vereinfacht worden, dass dieselbe fortan zu den einfachsten Operationen der Thermochemie gezählt werden darf. Um die Volumenveränderung der Körper beim Erwärmen und Schmelzen zu bestimmen, wurde das in Abschnitt V beschriebene Dilatometer construirt. Dieses Instrument erlaubt, die Ausdehnung der festen oder flüssigen Substanz in vollkommen luftfreiem Zustande zu messen, eine Bedingung, welche von den Experimentatoren nicht immer eingehalten, aber doch unerlässlich ist, wie wir später zeigen werden.

Die folgenden Abschnitte I—VI enthalten den experimentellen Theil unserer Untersuchung: wir werden die Methoden beschreiben und den exacten Werth einer Constante, welche in der Thermochemie eine wichtige Rolle spielt, die spec. Wärme des Quecksilbers nämlich feststellen. Vieles, was in schwedischer Sprache publicirt oder wenigstens fertig ausgearbeitet vorliegt, wie z. B. die Untersuchung der Schmelzwärme und Ausdehnung des Eises, des reinen Wassers, des Meerwassers und der Salzlösungen, müssen wir einer künftigen Mittheilung vorbehalten. Aus den wenigen speciellen Untersuchungen, welche wir in diesen Abschnitten dem wissenschaftlichen Publicum vorlegen, wird hervorgehen, dass das Studium der physikalischen Eigenschaften der reinen chemischen Verbindungen eine ungeahnte Uebereinstimmung und Gesetzmässigkeit um so deutlicher hervortreten lässt (siehe Abschnitt VI, Uebersicht), je genauer die angewandte Bestimmungsmethode ist, und dass diese Gesetzmässigkeit sich in unverkennbarer Weise an das chemische Moleculargewicht anknüpft.

Einzelne dieser Untersuchungen sind das Resultat einer gemeinschaftlichen Arbeit des Verfassers und mehrerer Physiker und Chemiker der Universität Upsala. Von den folgenden Abschnitten ist II, die Untersuchung über die spec. Wärme des Quecksilbers, von Hrn. Emil Hedelius und

dem Verfasser gemeinschaftlich ausgeführt worden. Die Bestimmung der latenten Schmelzwärme einiger organischer Körper rührt von dem Verf. und Dr. O. Widman her (s. Abschnitt IV). Wir hoffen, dass dies beachtet wird, obschon die ganze Arbeit jetzt in einem Zusammenhange und in gedrängter Form unter dem Namen und der Verantwortlichkeit der Verfassers publicirt wird.

I. Bestimmung der specifischen Wärme von Flüssigkeiten.

(Tafel I, Fig. 1 u. 2).

Die Bestimmung der Molecularwärme von Flüssigkeiten und Lösungen und die Veränderung derselben bei verschiedener Temperatur und Concentration ist bekanntlich eine wichtige Aufgabe der physikalischen Chemie. Wir werden in dem Folgenden die Aufmerksamkeit der Leser auf eine einfache Methode lenken, welche die spec. Wärme von Flüssigkeiten mit grosser Genauigkeit zu bestimmen erlaubt.

Ein Cylinder von Schmiedeeisen wird auf der Drehbank so geformt, wie Fig. 1 u. 2 zeigt. *A* ist der sorgfältig polirte Eisencylinder, welcher in $^1/_4$ seines Umkreises aufgeschnitten ist, so dass er im Durchschnitt ein **C** bildet. An demselben sind zwei feine Stäbchen von Elfenbein, *e*, mit kleinen Schrauben befestigt, woran der Cylinder aus einem erwärmten Luftbad herausgenommen und in das Calorimeter *C* gebracht werden kann. Der untere scharfe Rand, womit der Cylinder auf dem Boden des Calorimeters ruht, ist an zwei Stellen ausgefeilt, damit die Flüssigkeit in *C* leichter circuliren kann, wenn der Rührer *d* bewegt wird. *C* ist von sehr dünnem Blech und ruht auf drei Spitzen von Elfenbein *g*. Auf dem Boden des Zinkcylinders *Z*, welcher das Calorimeter umgiebt, steht ein Gefäss *H* mit conc. Schwefelsäure, welche die Luft trocken hält. Ein ringförmiges Korkstück *n* verhindert das Eindringen der äusseren Luft zwischen *C* und *Z*, wo ihre Feuchtigkeit sich auf die Wand des Calorimeters niederschlagen würde, sobald die Temperatur desselben unter die Zimmertemperatur gesunken wäre. Ausserdem ist das Calorimeter vor dem Einfluss der

Umgebung durch den hölzernen Deckel *k* geschützt, welcher mit Einschnitten für das Thermometer *B*, die Stäbchen *c* und den Rührer *d* versehen ist. *k* besteht aus 3 Sectoren, wovon 2 in dem Augenblick weggenommen werden können, wo der erwähnte Cylinder *A*[1]) eingeführt werden soll. *Z* wird von aussen mit zerstossenem Eis *I*, einer Kältemischung oder warmem Wasser umgeben, je nachdem man die spec. Wärme der Flüssigkeit im Calorimeter bei höherer oder niedriger Temperatur zu bestimmen wünscht. Wenn die Temperatur von *I* sehr verschieden von der Umgebung gehalten werden soll, thut man gut, den ganzen Apparat in einen hölzernen Kasten einzusetzen und mit Sägespähnen, Wolle u. s. w. zu umgeben. Wir werden später zeigen, dass man denselben Apparat zur Bestimmung der Schmelzwärme der Körper brauchen kann; in dem Fall ist man oft genöthigt, die Temperatur des Calorimeters bis -8^0 oder -10^0 sinken zu lassen, wenn es sich z. B. darum handelt, die Schmelzwärme solcher Körper, wie Wasser, Nitrobenzol, Ameisensäure u. s. w. zu bestimmen. Wenn der Apparat mit Sägespähnen u. s. w. isolirt ist, gelingt es gut, solche Bestimmungen auch im Sommer auszuführen.

Der eiserne Cylinder wird nur wenig über die Zimmertemperatur erhitzt (bei unseren Versuchen bis zu $+26^0$ oder $+27^0$). Als Luftbad dient ein grosses, blankes Metallgefäss, welches von unten sehr gelinde erwärmt wird. In der Mitte desselben ruht auf Holzstäben ein eisernes Gefäss mit Quecksilber, worin der Cylinder *A* mittelst eines starken umgebogenen Eisendrahtes völlig eingetaucht gehalten wird. Ein sehr feines Thermometer, welches mit einem Fernrohr beobachtet wird, geht durch den Deckel des Luftbades in das Quecksilber. Die Erwärmung des Luftbades geschieht äusserst langsam und wird etwas früher unterbrochen, als bis

[1]) Der von uns benutzte Cylinder hat einen äusseren Durchmesser von 50 Mm. und einen inneren von 30 Mm. Er wiegt 309,754 Grm. Die Dimensionen und das Material desselben können natürlich verschieden genommen werden. Eisen ist darum vortheilhaft, weil man es in ein Gefäss mit Quecksilber einsenken und darin die Temperatur des Luftbades annehmen lassen kann.

die gewünschte Temperatur erreicht ist; das Thermometer steigt dann noch etwas und wird schliesslich während längerer Zeit constant: dann wird Deckel uud Thermometer rasch entfernt, und der Eisencylinder *A* mittelst der Elfenbeinstäbchen *e* aus dem Quecksilbergefäss des Luftbades gehoben[1]) und in das Calorimeter *C* eingeführt. Die Temperatursteigerung des Calorimeters wird genau jede halbe Minute mit einem Fernrohr abgelesen, bis das Calorimeter von der Anfangstemperatur *t*, welche constant ist (man wartet nämlich den Augenblick ab, wo das Calorimeter völlig die Temperatur der Umgebung *Z* und *I* angenommen hat, und der Stand des Thermometers *B* auch beim Umrühren constant[2]) bleibt), das Maximum passirt und schliesslich, unter gleichmässiger Bewegung des Rührers *d*, diejenige Temperatur δ erreicht hat, wovon das Sinken des Thermometers *B* vollkommen regelmässig erfolgt. Diese Temperatur δ wird als die Endtemperatur des Versuches notirt.

Es gehört allerdings etwas Umsicht dazu, den Versuch so zu leiten, dass die Temperatur θ des Luftbades und *t* (Anfangstemperatur des Calorimeters) ungefähr gleichzeitig constant werden, weil dieser Zustand sich nicht beliebig lange erhalten lässt, aber man gewinnt dadurch den Vortheil, dass diese Temperaturen vollkommen sicher bis zu $^1/_{100}$ Grad beobachtet, und ohne irgend eine Correction in die Rechnung eingeführt werden können. Dagegen müssen die Wärmeverluste des Calorimeters von dem Augenblick an ermittelt werden, wo der Versuch bei der Temperatur *t* begonnen hat, bis zu demjenigen, wo die wirkliche Endtemperatur δ des Experimentes beobachtet ist. Wenn man die Temperaturabnahmen, welche das Calorimeter während dieser Zeit in jeder halben Minute erlitten haben würde, zu δ addirt, erhält man die corrigirte Endtemperatur des Versuches δ_1, d. h. die Temperatur, welche das Calorimeter sogleich erreicht haben würde, wenn die von dem Eisencylinder em-

[1]) Wenn das Quecksilber rein ist, haftet kein Tropfen an der polirten Eisenfläche.

[2]) Also = 0°, oder wenig darüber, wenn *Z* mit Eis *I* umgeben ist.

pfangene[1]) Wärmemenge [$= 309{,}754 . 0{,}108\ (\theta - \delta)$] sich augenblicklich in ihm vertheilt hätte. Wir empfehlen die folgende Art der Correction besonders, weil sie sich für alle Bestimmungen nach der Mischungsmethode gleich gut eignet, ausserordentlich einfach ist und keine hypothetische Annahme enthält.

Correction von δ: Nachdem die Endtemperatur δ bestimmt, und ein ferneres regelmässiges Sinken der Temperatur constatirt ist, wird ein erwärmter Glasstab einige Secunden in das Calorimeter getaucht, wodurch die Temperatur nochmals etwas über das bei dem Versuch beobachtete Maximum steigt. Von da an werden die Beobachtungen regelmässig fortgesetzt, bis die Temperatur des Calorimeters beträchtlich gesunken ist. Man erhält dadurch eine Tabelle, welche über die Abkühlung des Calorimeters bei verschiedenen Temperaturen Rechenschaft giebt, und man braucht nur für die beobachteten Temperaturen zwischen t und δ die entsprechenden Werthe aus der Tabelle einzuführen, um zu wissen, wie gross die Temperaturabnahme für jede halbe Minute während des Versuches anzunehmen ist. Bei einer bestimmten Temperatur befindet sich offenbar das Calorimeter in beiden Fällen vollkommen in demselben Verhältniss zu seiner Umgebung.

Das Wesen der Methode besteht darin, in oben beschriebener Weise 2 verschiedene Versuche, oder besser 2 Reihen von Versuchen auszuführen, indem einmal das Calorimeter mit reinem Wasser, das andere Mal mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist. Wenn sämmtliche Versuche so angestellt werden, dass die Operationen und die äusseren Umstände fast dieselben sind, und die Quantitäten t, δ und θ bei den einzelnen Bestimmungen nicht sehr verschieden, so erhält man 2 Reihen von Gleichungen, welche combinirt die gesuchte spec. Wärme mit ausserordentlicher Genauigkeit geben, weil diejenigen Quantitäten, welche von den

---

[1]) Spec. Wärme des Schmiedeeisens zwischen + 4° und + 37° = 0,108. Mittel aus 10 Versuchen.

Versuchsfehlern beeinflusst werden, sich eliminiren. Ein concretes Beispiel wird dies beweisen, und wird uns zugleich die Gelegenheit geben, eine für die Thermochemie wichtige Constante zu bestimmen.

II. Die specifische Wärme des Quecksilbers zwischen 0° und + 5°.

(Bestimmt v. d. Verf. u. E. Hedelius.)

Es wurden bei dieser Untersuchung zwei verschiedene Calorimeter von sehr dünnem Eisenblech[1]) angewandt. Das Quecksilbercalorimeter enthielt 4467,5 Grm. Quecksilber, welches vorher mit Salpetersäure gereinigt und im Wasserstoffstrome destillirt war, das Wassercalorimeter enthielt 140 bis 160 Grm. reines Wasser. Das Gewicht des Wassers wurde in einem kalten Zimmer mit einer empfindlichen Waage bestimmt und auf den luftleeren Raum reducirt. Die Discussion der Experimente wird zeigen, dass diese Vorsichtsmaassregeln[2]) nöthig sind. In dem Boden des Quecksilbercalorimeters war ein umgebogener Eisendraht befestigt, wodurch der Eisencylinder *A* unter dem Niveau des Quecksilbers gehalten wurde, wenn er einmal aus dem Luftbade in das Calorimeter eingeführt worden. Die Constanten bei den Versuchen waren:

1. Reihe (Quecksilber):

Gewicht des Eisencylinders	309,7543	Grm.
„ „ Calorimeters und Rührers	44,1955	„
„ „ Quecksilbers im Thermometer . . .	25,04	„
„ der Glashülle des Thermometers . . .	2,25	„

Spec. Wärme von Glas 0,1937.

[1]) Das Material wurde so gewählt, dass das Gewicht der beiden Calorimeter annähernd gleich wurde, obschon ihr Rauminhalt verschieden war.

[2]) Wenn das Wasser nicht eiskalt eingewogen wird, so bilden sich zwischen dem Calorimeter *C* und der kalten Umgebung *Z* Wasserdämpfe.

	Quecksilber $= m_1$	Anfangstemper. $= t$	Endtemper. $= \delta$	Corrig. Endtemp. $= \delta_1$	Temp. d. Luftbades $= \theta$	$\tau_1 = [\delta_1 - t]$	$\theta - \delta$	Spec. Wärme von Fe [Hg = 1] $= \alpha_1$
	Grm.							
A	4467,517	0,51°	5,045°	5,09°	26,27°	4,58	21,225	3,2384
B	4467,517	0,44	4,91	4,922	25,665	4,482	20,755	3,2433
C	4466,00	0,60	5,18	5,23	26,605	4,63	21,425	3,2410
D	4467,517	0,01	4,64	4,715	26,405	4,705	21,765	3,2445
E	4467,517	0,27	4,87	4,89	26,22	4,62	21,35	3,2479
F	4467,517	0,595	5,17	5,185	26,375	4,59	21,205	3,2489
G	4467,517	0,545	5,065	5,13	26,21	4,585	21,145	3,2547
H	4467,517	0,43	5,01	5,05	26,33	4,62	21,32	3,2526
I	4467,517	0,21	4,36	4,375	23,545	4,165	19,185	3,2588
K	4467,517	0,94	5,255	5,32	25,425	4,38	20,17	3,2597
							Mittel =	3,2489

Specifische Wärme des Schmiedeeisens zwischen + 4° und + 27°.
$\alpha_1 = 3{,}2489$ [spec. Wärme von Hg = 1].

2. Reihe (Wasser).

Gewicht des Wassercalorimeters und Rührers = 43,329 Grm. Uebrige Constanten wie bei Reihe 1.

	Wasser $= m$	Anfangstemper. $= t$	Endtemper. $= \delta$	Corrig. Endtemp. $= \delta_1$	Temp. d. Luftbades $= \theta$	$\tau = [\delta_1 - t]$	$\theta - \delta$	Spec. Wärme von Fe [$H_2O = 1$] $= \alpha$
	Grm.							
A_1	158,9105	0,47°	4,74°	4,785°	26,065°	4,315	21,325	0,10768
B_1	155,014	0,04	4,14	4,18	24,11	4,14	19,97	0,10771
C_1	146,178	0,72	5,18	5,24	25,775	4,52	20,595	0,10778
D_1	147,916	0,735	5,18	5,22	25,845	4,485	20,665	0,10780
E_1	154,823	0,37	4,51	4,533	24,505	4,163	19,995	0,10812
F_1	161,445	1,04	5,045	4,08	25,26	4,045	20,215	0,10814
G_1	156,413	0,715	5,035	5,065	26,115	4,35	21,08	0,10832
H_1	154,345	0,685	5,03	5,07	25,985	4,385	20,955	0,10830
I_1	161,939	1,065	5,225	5,26	26,195	4,195	20,97	0,10844
K_1	143,318	0,51	5,015	5,055	26,015	4,545	21,00	0,10850
							Mittel =	0,10808

Specifische Wärme des Schmiedeeisens zwischen + 4° und + 27°.
$\alpha = 0{,}10808$ [spec. Wärme von $H_2O = 1$].

Um die specifische Wärme des Quecksilbers ($= x$) zu erhalten, werden die entsprechenden Versuche mit Quecksilber und Wasser combinirt: A mit A_1; B mit B_1 u. s. w. Die Combination AA_1 liefert z. B. folgende Gleichungen:

$$A_1 = 309{,}754\,\alpha\,21{,}325^0 = 158{,}910\,.\,4{,}315^0 + 25{,}04\,x\,4{,}315^0 + 43{,}329\,\alpha\,4{,}315^0 + 2{,}25\,.\,0{,}1937\,.\,4{,}315^0.$$

$$A = 309{,}754\,\alpha\,21{,}225^0 = 4467{,}517\,x\,4{,}58^0 + 25{,}04^0\,x\,4{,}58^0 + 44{,}195\,\alpha\,4{,}58^0 + 2{,}25\,.\,0{,}1937\,.\,4{,}58^0.$$

Sämmtliche Quantitäten in beiden Gleichungen, welche die „Wasserwerthe" des Eisencylinders, des Calorimetergefässes und des Thermometers ausdrücken, haben in A_1 und A annähernd gleich grosse Coëfficienten. Wenn jetzt die Gleichung A von A_1 subtrahirt wird, so werden diese Quantitäten nach der Subtraction verschwindend klein gegen diejenigen, welche die Wärmemengen enthalten, welche von dem Quecksilber ($m_1 = 4467{,}517$ Grm.) und von dem Wasser ($m = 158{,}910$ Grm.) aufgenommen worden sind. Man erhält durch diese Combination (nach Substitution von $\alpha = 0{,}10768$ aus A_1):

$$\text{spec. Wärme von Hg} = x = \frac{158{,}910\,.\,4{,}315^0}{4467{,}517\,.\,4{,}58^0} - 0{,}0002523.$$

Das letzte Glied 0,000252 ist ein Rest, der aus denjenigen Gliedern von A und A_1 entstanden ist, welche die „Wasserwerthe" des Eisencylinders, des Calorimeters, des Thermometerglases u. s. w. enthalten. Sollte man darüber einige fehlerhafte Annahmen gemacht haben, so werden diese im Resultate ihren Einfluss nur auf ein Glied der Gleichung ausüben, der an sich gering ist. Dadurch, dass man die beiden Reihen von Bestimmungen in ganz ähnlicher Weise ausführt, erreicht man:

1) dass der Werth von x unberührt von allen Nebenumständen und Annahmen über den Wasserwerth der Gefässe, des Thermometers[1]) u. s. w. wird;

[1]) Auch wenn man verschiedene Werthe von α in der Gleichung substituirt, z. B. den von Regnault gefundenen Werth ($\alpha = 0{,}11379$) statt den oben gefundenen ($\alpha = 0{,}10768$), ändert dies nicht im geringsten den Werth von x.

2) dass man die specifische Wärme des Quecksilbers auf Wasser von 0° bis + 5° bezogen erhält.

Discussion der Methode. Bei der Untersuchung über die Genauigkeit der Methode können wir von dem letzten Gliede 0,000252 absehen und brauchen nur auf:

$$x = \frac{158{,}910 \,.\, 4{,}315^0}{4467{,}517 \,.\, 4{,}58^0} \text{ oder } x = \frac{m\,\tau}{m_1 \tau_1} \ldots\ldots$$

Rücksicht zu nehmen. Die Formel zeigt, dass x eine Function der Wasser- und Quecksilbermengen m und m_1 ist, welche bei den Versuchen angewandt worden, und von den Temperaturveränderungen τ und τ_1, welche sie erlitten haben. Wir nehmen an, es sei ein Versuchsfehler in der Bestimmung irgend einer dieser vier Grössen begangen, und untersuchen, welchen Einfluss derselbe auf das Resultat haben würde. Zuerst wollen wir auf Fehler in der Bestimmung von m und m_1 Rücksicht nehmen, d. h. auf

Wägungsfehler: Durch Differentiation erhält man:

$$dx_m = \frac{4{,}315^0}{4467{,}517 \,.\, 4{,}58^0}\, dm; \text{ und } dx_{m_1} = -\frac{158{,}910 \,.\, 4{,}315^0}{[4467{,}517]^2 \,.\, 4{,}58^0}\, dm_1.$$

Untersuchen wir jetzt, welchen Einfluss auf den Werth von x ein Fehler von 1 Grm. in der Gewichtsbestimmung von m und von m_1 haben würde ($dm = 1$ Grm.; $dm_1 = 1$ Grm.):

$$dx_m = 0{,}0002; \text{ und } dx_{m_1} = -0{,}000007.$$

Oder: Ein Fehler von 0,1 Grm. in der Gewichtsbestimmung des Wassers würde das Resultat schon in der fünften Decimalstelle unsicher machen. Die Correction der Wassermenge auf den luftleeren Raum beträgt etwa 0,18 Grm. Diese Correction ist also bei dem Wasser unumgänglich nothwendig, damit das Resultat die erwähnte Genauigkeit erreichen soll. Dagegen ist eine Correction des Quecksilbergewichts m_1 vollkommen unnöthig, denn ein Fehler von 1 Grm. würde nur einen verschwindend kleinen Einfluss auf das Resultat ausüben.

Thermometerfehler: Man muss bei thermischen Experimenten dieser Art auf zwei Fehlerquellen aufmerksam

sein, welche von den Thermometern herrühren können. Erstens darf man nicht ohne Weiteres voraussetzen, dass die beiden Thermometer im Luftbade und im Calorimeter vollkommen correspondiren. Die Thermometer, welche zu dieser Untersuchung dienten, waren von Geissler in Bonn für diesen Zweck gefertigt und zeigten überall zwischen 0° und + 5,60°[1]) vollkommen Uebereinstimmung[2]) bis auf $^1/_{100}$ Grad. Ferner darf man nicht annehmen, dass ein Thermometer eine und dieselbe Temperatur identisch angeben wird, wenn das Quecksilber im Steigen oder im Sinken ist. Bei ihren Untersuchungen über die spec. Wärme des Wassers zwischen 0° und 7° haben Pfaundler und Platter gezeigt, wie verhängnissvoll diese Fehlerquelle auf das Resultat einwirken kann. Es ist einleuchtend, dass dieser Fehler (wenn er bei unseren Thermometern wirklich vorhanden ist) auf die Bestimmung von τ und τ_1 und dadurch auch auf α und α_1 etwas einwirken muss — auf x wird er jedenfalls keinen Einfluss ausüben. Differentiirt man die Gleichung auf τ und τ_1, indem man annimmt, dass durch etwaige Verzögerung des Quecksilberfadens die Endtemperatur δ_1 in A und A_1 und dadurch auch τ und τ_1 um ein wenig zu gross, z. B. um 0,01° bestimmt wäre, so wird ($d\tau = 0{,}01°$; $d\tau_1 = 0{,}01°$):

$$dx_\tau = \frac{158{,}910}{4467{,}517 \,.\, 4{,}58^0}\, d\tau; \text{ und } dx_{\tau_1} = -\frac{158{,}910 \,.\, 4{,}315^0}{4467{,}517 \,.\, (4{,}58^0)^2}\, d\tau_1,$$

$$dx_\tau = 0{,}000077 \text{ und } dx_{\tau_1} = -0{,}000073.$$

Die Bedeutung dieser Formel ist folgende: Constante Fehler in der Bestimmung von τ und τ_1 haben auf das Resultat keinen Einfluss. Die Temperaturerhöhung τ des Wassercalorimeters erfolgt in fast identischer Weise, wie die Erwärmung des Quecksilbercalorimeters; wird der Quecksilberfaden in jenem Falle verzögert, so wird er wahrscheinlich auch bei dem Quecksilberexperiment um eben so

---

[1]) Länger konnte die Vergleichung nicht fortgesetzt werden.

[2]) Nachdem man die Correction für die Verschiebung des Null-Punktes angebracht hatte. Diese Verschiebung muss während einer Reihe von Versuchen mehrmals untersucht werden, und ist nicht als constant anzunehmen.

viel verspätet, die fehlerhafte Temperaturerhöhung im Versuch A wird durch denselben Fehler in A_1 compensirt, denn die Einwirkung beider Fehlerquellen auf das Resultat ist gleich gross, aber von entgegengesetztem Vorzeichen. Ganz dasselbe gilt von allen Umständen, welche auf die Temperaturerhöhungen τ und τ_1 störend einwirken können: wenn nur der Fehler in beiden Fällen gleich gross ist, so wird die gesuchte spec. Wärme dennoch richtig. So z. B. wird der Eisencylinder beim Ueberführen von dem Luftbade zu dem Calorimeter etwas von seiner Wärme an die Luft verlieren[1]), wenn aber diese Operation genau in derselben Weise im Versuch A wie in A_1 ausgeführt wird, so wirkt dieser Wärmeverlust nicht störend auf das Resultat.

Correctionsfehler: Die Anfangstemperatur des Calorimeters t und die Temperatur des Luftbades θ sind constant und brauchen keine Correction. Wenn die corrigirte Endtemperatur δ_1 fehlerhaft bestimmt sein sollte, so wird dadurch δ und δ_1 unrichtig.[2]) Obige Formel zeigt, dass wenn diese Correction um 0,01° unrichtig ausfällt ($d_\tau = 0{,}01°$; $d_{\tau_1} = 0{,}01°$), so wird:

$$dx_\tau = 0{,}000077; \text{ und } dx_{\tau_1} = -0{,}000073.$$

Aber sie zeigt auch, dass, wenn die corrigirte Temperatur δ_1 in beiden Versuchen um gleich viel zu hoch oder zu niedrig bestimmt, beide Fehler in der Berechnung von x sich gegenseitig aufheben werden. Wir werden davon eine wichtige Anwendung machen. So kleinen Fehlern wie 0,01° kann man bei diesen Correctionen, wie genau man auch das Thermometer und die Uhr beobachtet, wahrscheinlich nicht entgehen. Leider darf man auch nicht hoffen, dass der Fehler bei den Wasser- und Quecksilber-

[1]) Wahrscheinlich nicht viel, weil die Oberfläche desselben sorgfältig polirt und die Temperatur des Luftbades nur 12° bis 15° höher als die Zimmertemperatur ist.

[2]) Man erinnert sich aus dem Vorigen, dass $\tau = \vartheta - t$ ist u. s. w. Wie die Correction von δ_1 berechnet wird, ist im vorigen Abschnitt beschrieben.

versuchen gleich gross ausfallen wird, denn die Abkühlung des Calorimeters nach dem Versuche, woraus die Correction berechnet wird, ist verschieden, je nachdem man mit Quecksilber oder Wasser operirt. Wenn der Eisencylinder an Quecksilber seine Wärme abgiebt, so erreicht das Calorimeter schon in der ersten halben Minute sein Maximum, und danach sinkt die Temperatur vollkommen regelmässig. Die Correction wird sehr unbedeutend (gewöhnlich 0,04° in der Minute). Wenn das Calorimeter Wasser enthält, so erreicht es sein Maximum erst nach 1 oder $1^1/_2$ Minuten und die Endtemperatur δ gewöhnlich $^1/_2$ Minute nachher. Aber danach erfolgt die Temperaturabnahme eben so regelmässig, wie bei dem Quecksilber, nur viel langsamer (0,015° bis 0,02° in der Minute). Wenn man also nicht annehmen darf, dass bei so verschiedenem Verlauf der Versuche die möglichen Correctionsfehler gleich gross werden und sich dadurch im Resultat eliminiren, kann man jedoch die Einwirkung derselben dadurch sehr verringern, dass man aus beiden Reihen solche Versuche mit einander combinirt, von denen man annehmen darf, dass die Correction in demselben Sinne unrichtig bestimmt worden ist, wo also die fraglichen Fehler dasselbe Vorzeichen haben würden.

Sämmtliche Versuche in Reihe 1 und 2 sind mit gleicher Sorgfalt ausgeführt worden, wir haben keinen Grund, dem einen oder anderen einen Vorzug zu geben. Jedoch haben einige von ihnen höhere Werthe von α und α_1 ergeben, als die übrigen. Es rührt dies von ungleicher Correction der Endtemperatur δ_1 her, wodurch diejenigen Versuche, bei welchen δ_1 etwas zu hoch oder zu niedrig angenommen wird, beziehungsweise höhere oder kleinere Werthe von α und α_1 geben. Wenn die einzelnen Versuche der beiden Reihen nach der Grösse ihrer Resultate α und α_1 geordnet und nachher in der Weise, wie wir es oben gethan, combinirt werden, so ist es wahrscheinlich, dass man diejenigen Versuche combinirt hat, worin analoge Fehler von demselben Vorzeichen in der Bestimmung von τ und τ_1 begangen sind, denn es ist einleuchtend, dass wir in den letzten Paaren der Gleichungen z. B. II_1; KK_1 die corrigirte

Endtemperatur δ_1 relativ höher angenommen haben müssen als in AA_1; BB_1 u. s. w.

Diese Combination giebt:

A	und	A_1	spec.	Wärme	von Hg:	$x = 0{,}033252$
B	„	B_1	„	„	„ „	$x = 0{,}033214$
C	„	C_1	„	„	„ „	$x = 0{,}033255$
D	„	D_1	„	„	„ „	$x = 0{,}033227$
E	„	E_1	„	„	„ „	$x = 0{,}033289$
F	„	F_1	„	„	„ „	$x = 0{,}033285$
G	„	G_1	„	„	„ „	$x = 0{,}033280$
H	„	H_1	„	„	„ „	$x = 0{,}033295$
I	„	I_1	„	„	„ „	$x = 0{,}033276$
K	„	K_1	„	„	„ „	$x = 0{,}033287$

Mittel = 0,033266

Spec. Wärme des Quecksilbers zwischen 0° und + 5° = 0,033266.

Man würde offenbar ganz dieselbe Zahl als Mittelwerh erhalten haben, in welcher Ordnung man auch die Gleichungen combinirt hätte, aber die Uebereinstimmung der einzelnen Resultate wäre dann nicht so gross gewesen. Auch aus den in den beiden vorigen Tabellen angeführten Mittelwerthen α und α_1 konnte x ausgerechnet werden:

$$x = \frac{\alpha}{\alpha_1} = 0{,}033266.$$

Es liegt natürlich dieselbe Genauigkeit in der Methode, mag das Resultat in der einen oder anderen Weise ausgenommen sein, aber man würde ohne die vorhergehende Discussion das Princip und den Zweck des Verfahrens nicht einsehen und noch weniger die Genauigkeit kennen lernen, welche wirklich damit zu erreichen ist.

Wir erlauben uns schliesslich eine Bemerkung über die Genauigkeit, welche man überhaupt mit der Mischungsmethode erreichen kann. Die oben angeführten einzelnen Bestimmungen von α, α_1 und x liefern ein gutes Beispiel. Die Bestimmung von α geschieht nach der Mischungsmethode in gewöhnlicher Weise. Die grösste Differenz zwischen den 10 Bestimmungen von α, welche hier angeführt sind, beträgt etwa 0,75 % von der berechneten Zahl (= 0,10808). Die-

selbe Differenz findet man in allen Versuchen[1]), welche nach der Mischungsmethode ausgeführt sind: diese Zahl 0,75 % dürfte ziemlich annähernd die Grenze der Genauigkeit ausdrücken, welche man mit einem Wassercalorimeter erreichen kann. α_1 wird auch nach der gewöhnlichen Mischungsmethode bestimmt, nur mit dem Unterschiede, dass Quecksilber als Calorimeterflüssigkeit gebraucht wird. Dadurch bewirkt man, dass die Wärmeabgabe ausserordentlich rasch geschieht, und dass die Correction sehr klein wird. Die gefundenen Werthe von α_1 unterscheiden sich nie mehr als um 0,65 % von einander. Die Genauigkeit der Mischungsmethode wird also erhöht, und wir rathen deshalb, alle thermische Bestimmungen, welche dazu geeignet sind, in Quecksilber statt in Wasser auszuführen. Vergleicht man die einzelnen Bestimmungen von x unter einander, so bemerkt man, dass die grösste Differenz hier nur = 0,00007, d. h. 0,21 % ist. Dies beruht einzig und allein darauf, dass die störenden Nebenumstände, welche sonst die Mischungsmethode begleiten, hier ihren Einfluss gegenseitig aufheben.

Die beschriebene Methode ist ganz besonders erdacht worden, um die spec. Wärme des Quecksilbers genau festzustellen, weil diese Constante die Grundlage der folgenden physikalisch-chemischen Untersuchung bildet; und doch war diese Aufgabe die ungünstigste Probe, worauf man die Methode prüfen konnte. Es giebt wohl keine Flüssigkeit, die sich bei calorimetrischen Bestimmungen so verschieden von dem Wasser verhält, wie Quecksilber. Bei jeder anderen Flüssigkeit würde die Abkühlung des Calorimeters und die Correction in den beiden Reihen von Versuchen viel ähnlicher erfolgen, bei Salzlösungen würde z. B. die Genauigkeit der Methode theoretisch fast unbegrenzt gesteigert werden können.

Bei unseren Versuchen wurde die spec. Wärme des Schmiedeeisens zwischen $+4^0$ und $+27^0 = 0{,}10808$ gefunden.

---

[1]) Siehe z. B. die Bestimmungen von Regnault.

Man hat bisher keine directe Bestimmung dieser spec. Wärme bei so niedrigen Temperaturen, wohl aber berechnete Werthe von

Byström: spec. Wärme des Eisens bei $0^0 = 0{,}111641$,
Bède: „ „ „ „ zwischen $+4^0$ und $+27^0 = 0{,}1077$.

Die Uebereinstimmung der von uns festgestellten Zahl mit der Berechnung von Bède ist auffallend. Dass jene etwas höher ausfallen musste, war leicht vorauszusehen, weil die von Bède berechnete Zahl die specifische Wärme des reinen Eisens darstellt, und die kleine Menge fremder Substanz, welche das Schmiedeeisen enthält, eine etwas grössere spec. Wärme desselben bedingen muss, wie wir von Regnault's Untersuchungen wissen. Mit den Angaben von Byström stimmen unsere Resultate nicht überein.

III. Veränderlichkeit der specifischen Wärme des Quecksilbers mit der Temperatur.

Im vorigen Abschnitt wurde die spec. Wärme des Quecksilbers zwischen 0^0 und $+5^0$ zu 0,033266 bestimmt. Es wurde dabei auch gezeigt, dass es bei thermischen Bestimmungen sehr vortheilhaft sein würde, dieselben in Quecksilber als Calorimeterflüssigkeit statt Wasser auszuführen. Im Folgenden werden wir eine Menge solcher Bestimmungen über die Schmelzwärme der Körper mittheilen. Viele solcher Bestimmungen lassen sich aber nicht zwischen den genannten Temperaturen ausführen, und daher drängt sich die Frage auf: ist die spec. Wärme des Quecksilbers annähernd constant, oder wie verändert sie sich mit der Temperatur? Man würde wohl aus der allgemeinen Thatsache, dass die spec. Wärme der Flüssigkeiten mit der Temperatur zunimmt, und aus folgenden experimentellen Bestimmungen:

Spec. Wärme v. Hg zwischen 0^0 u. $+5^0 = 0{,}033266$ (diese Untersuch.)
„ „ „ „ „ $+15^0$ „ $+100^0 = 0{,}03332$ (Regnault)
„ „ „ „ „ 0^0 „ $+100^0 = 0{,}0330$ } (Dulong und
„ „ „ „ „ 0^0 „ $+300^0 = 0{,}0350$ } Petit)

schliessen dürfen, dass die spec. Wärme des Queck-

silbers eine langsam zunehmende Function der Temperatur sei, wenn nicht die neueste Untersuchung[1]) über diesen Gegenstand ein ganz entgegengesetztes Resultat ergeben hätte.

Winkelmann fand (die spec. Wärme bei $0^0 = 0{,}03336$ angenommen)[2]):

Spec. Wärme von Hg zwischen $+ 19{,}7^0$ und $+ 49{,}6^0 = 0{,}03312$
„ „ „ „ „ $+ 25{,}5^0$ „ $+ 142{,}2^0 = 0{,}03278$

Die spec. Wärme des Quecksilbers nimmt also mit steigender Temperatur ziemlich rasch ab (von 0^0 bis 100^0 um etwa $2\,^0/_0$) und kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$c_t = c_o + at \ldots\ldots [c_o = 0{,}03336;\ a = -0{,}0000069].$$

Bei so verschiedenen Angaben ist eine erneuerte Untersuchung dieser Frage nöthig.

Derselbe Apparat, welcher im ersten Abschnitte beschrieben wurde, diente bei der folgenden Untersuchung. Das Calorimeter *C* enthielt beim Anfang des Versuchs 4000 bis 6400 Grm. Quecksilber, welches allmählich durch den Einfluss der kälteren Umgebung (*Z* war mit zerstossenem Eis *I* gefüllt) eine constante Temperatur *t* zwischen 0^0 und $+ 1^0$ annahm. Im Luftbade wurde eine gewogene Quecksilbermenge erwärmt, bis das Thermometer constant die Temperatur θ zeigte (θ = etwa $+ 16^0$, $+ 26^0$, $+ 36^0$), nachher rasch in das Calorimeter gegossen, und die Temperatursteigerung desselben, unter Umrühren, mit dem Fernrohr genau jede halbe Minute beobachtet. Das erwärmte Quecksilber befand sich in einem mit Baumwolle wohl isolirten Gefäss, damit es nicht während der Operation Wärme an die Luft abgebe. Die Correction der Endtemperatur des Calorimeters geschah in der schon beschriebenen Weise. Die Constanten sämmtlicher Versuche waren:

---

[1]) Winkelmann: Ueber die Abhängigkeit der spec. Wärme des Quecksilbers von der Temperatur, Pogg. Ann. 159, 152.

[2]) Diese Annahme begründet Winkelmann auf Regnault's Versuche.

Spec. Wärme des Quecksilbers zwischen 0° und + 5° = 0,033266
Gewicht des Calorimeters u. Rührers in Vers. I, II, III = 48,2158 Grm.
" " " " " " " IV, V = 46,0114 "
" " " " " " " VI = 47,500 "
" " " " " " " VII = 48,2158 "
" " " " " VIII, IX, X, XI, XII = 47,700 "
" " Quecksilbers im Thermometer = 25,04 "
" " Thermometerglases = 2,25 "

(Siehe Tabelle auf Seite 147.)

Nach diesen Bestimmungen ist also die spec. Wärme des Quecksilbers zwischen 0° und + 5°=0,033266 (II. Abschnitt)
" +5° " +16°=0,033262 (Mittel aus Vers. I, II, III)
" +5° " +26°=0,033300 (" " " IV, V, VI)
" +5° " +26°=0,033299 (" " " VIII, IX, X, XI, XII).

Zwischen 0° und + 39° ist die spec. Wärme des Quecksilbers zwar nicht als constant, sondern als eine mit der Temperatur zunehmende Quantität zu betrachten, aber der Zuwachs derselben ist so äusserst klein, dass die Mischungsmethode eben hinreicht, um denselben zu constatiren, nicht um die Gesetzmässigkeit dieser Variation in einer Formel auszudrücken. Wenn man die Coëfficienten in der von Winkelmann angewandten Gleichung:

$$c_t = c_o + at$$

abändern wollte, so dass sie den oben angeführten Resultaten entsprächen, so würde man allerdings mit Sicherheit $c_o = 0{,}033266$ [1]) annehmen können, weil diese Zahl (spec. Wärme von Hg bei 0°) durch eine besondere Untersuchungsmethode, wobei die der Mischungsmethode sonst anhaftenden Fehlerquellen ihren schädlichen Einfluss gegenseitig aufheben, erhalten wurde; über den Coëfficienten a würde man nur so viel mit Bestimmtheit aussagen können, dass derselbe jedenfalls viel kleiner und von verschiedenem Vorzeichen mit der von Winkelmann gebrauchten Zahl ($a = -0{,}0000069$) sein muss. Die Veränderlichkeit der spec. Wärme mit der Temperatur kann nicht mit derselben Sicherheit bestimmt

---

[1]) Statt $c_o = 0{,}03336$ (Winkelmann). Siehe Abschnitt II.

	Quecksilber A im Calorimeter B im Luftbade	Anfangs-temperatur t	Corrigirte Endtemp. δ_1	Temp. des Luftbades θ	$\tau=(\delta_1-t)$	$\theta-\delta_1$	Spec. Wärme v. Hg zwisch. θ und δ	Differenz von 0,033266	Differenz in % von 0,033266
I.	A=4807 Grm. B=2173 „	+0,03°	+4,862	+16,00	4,832	11,14	0,033216	— 0,000050	— 0,150 %
II.	A=4658 „ B=2325 „	+0,07	+5,02	+15,30	4,95	10,34	0,033238	— 0,000024	— 0,075 „
III.	A=4000 „ B=2032 „	+0,28	+5,68	+16,804	5,40	11,124	0,033333	+ 0,000066	+ 0,198 „
IV.	A=3784 „ B= 683,22 „	+0,94	+4,55	+25,54	3,61	20,99	0,033252	— 0,000014	— 0,042 „
V.	A=3782,6 „ B= 683,69 „	+0,99	+4,45	+24,47	3,46	20,02	0,033387	+ 0,000121	+ 0,363 „
VI.	A=3599 „ B= 866,78 „	+0,30	+5,00	+25,57	4,70	20,57	0,033216	— 0,000050	— 0,150 „
VII.	A=6222 „ B= 769,66 „	—0,395	+3,475	+35,71	3,87	32,235	0,033297	+ 0,000031	+ 0,093 „
VIII.	A=6411 „ B= 769,70 „	+1,23	+4,58	+33,30	3,35	28,72	0,033293	+ 0,000027	+ 0,081 „
IX.	A=6426 „ B= 769,50 „	—0,55	+3,56	+38,89	4,11	35,33	0,033288	+ 0,000022	+ 0,058 „
X.	A=6426 „ B= 768,50 „	—0,08	+3,795	+37,245	3,875	33,45	0,033191	— 0,000075	— 0,225 „
XI.	A=6426 „ B= 915,80 „	+0,52	+4,875	+36,235	4,355	31,36	0,033387	+ 0,000121	+ 0,363 „
XII.	A=6245 „ B= 780,60 „	+0,70	+4,47	+35,495	3,77	31,025	0,033342	+ 0,000076	+ 0,228 „

werden, weil hier die Mischungsmethode in ihrer gewöhnlichen Form angewandt werden muss, und die Fehler dabei nicht vermieden werden können. Die oben angeführten Versuche stimmen in der Ausführung ziemlich überein mit den Bestimmungen von α_1 in dem vorigen Abschnitte. Es wurde da gezeigt, dass die einzelnen Bestimmungen in diesem Falle mit einander bis auf 0,65 % übereinstimmen, und dass die Uebereinstimmung wahrscheinlich nicht viel weiter getrieben werden kann. In den oben angeführten Experimenten wird man ganz analoge Differenzen wiederfinden. Die Versuche VII, VIII, IX, X, XI, XII der Tabelle gehören derselben Reihe an und sind zwischen denselben Temperaturen angestellt. Die grösste Differenz[1]) der Resultate (zwischen X und XI) ist = 0,588 % von der spec. Wärme bei 0^0-5^0 (= 0,033266). Bei dieser Unsicherheit der Methode, welche unvermeidlich ist, entsteht die Frage: ob die Mischungsmethode überhaupt im Stande ist, die äusserst kleine Veränderung der spec. Wärme des Quecksilbers zwischen 0^0 und 39^0 nachzuweisen. Die Weise, in welcher die Anschauungen über ein ähnliches Problem, die Veränderung der spec. Wärme des Wassers mit der Temperatur in wenigen Jahren gewechselt haben, liefert ein beachtenswerthes Beispiel von der Vorsicht, welche nöthig ist, um die wirkliche Veränderung der spec. Wärme mit Hülfe der Mischungsmethode zu entdecken.

Discussion der Methode. Wenn m das Gewicht des Quecksilbers in dem Calorimeter, m_1 das Gewicht des Quecksilbers im Luftbade, p und l die Wasserwerthe des Calorimeters und des Thermometers sind, und man übrigens die in der Tabelle angeführten Bezeichnungen in die Gleichung einführt, so wird die spec. Wärme des Quecksilbers zwischen θ und δ_1:

$$x = \frac{(m \,.\, 0{,}033266 + p + l)\,(\delta_1 - t)}{m_1\,(\theta - \delta_1)}.$$

[1]) Hätte man das Calorimeter anfangs mit Wasser statt mit Quecksilber gefüllt, so würde man noch grössere Differenzen erhalten haben. Siehe Abschnitt II, Seite 144.

Durch Differentiation dieser Gleichung nach m, m_1, $(\delta_1 - t)$ u. s. w. gelingt es am besten, einen Ueberblick von dem möglichen Einfluss der Versuchsfehler auf das Resultat zu erhalten. Die hauptsächlichsten Fehlerquellen sind:

Wägefehler bei der Gewichtsbestimmung von m und m_1. — Durch Differentiation nach m und m_1 erhält man, wenn man dm und $dm_1 = 0{,}1$ Grm. annimmt, und übrigens die Constanten aus Versuch I anwendet:

$$dx_m = 0{,}00000064 \text{ und } dx_{m_1} = -0{,}00000153.$$

Wenn also das Gewicht der Quecksilbermenge im Calorimeter um 0,1 Grm. fehlerhaft bestimmt wäre, so würde dadurch x erst um 0,00000064 unrichtig werden u. s. w, Es zeigt die Berechnung, dass die Einwirkung möglicher Wägefehler sehr wenig zu fürchten ist, und dass auch eine Reduction der Gewichte auf den luftleeren Raum (welche nur einige Decigramm betragen würde) vollkommen überflüssig ist.

Beobachtungs- und Correctionsfehler in der Bestimmung von t, θ, δ_1. — Die Anfangstemperatur t des Calorimeters und θ des Luftbades sind constant und können mit dem Fernrohr scharf abgelesen werden; wenn aber die corrigirte Endtemperatur δ_1 unrichtig bestimmt worden ist, so wirkt dies folgendermaassen auf das Resultat ein. Durch Differentiation nach $(\delta_1 - t)$ und $(\theta - \delta_1)$ erhält man [wenn $d(\delta_1 - t) = 0{,}01^0$; $d(\theta - \delta_1) = 0{,}01^0$]:

$$dx_{(\delta_1 - t)} = 0{,}0000687; \text{ und } dx_{(\theta - \delta_1)} = -0{,}0000298.$$

Wäre also z. B. δ_1 um $0{,}01^0$ zu hoch bestimmt, so wird dx um 0,000098 zu gross, denn die Unrichtigkeit, welche dadurch entsteht, dass $(\delta_1 - t)$ zu hoch bestimmt wurde, wird vermehrt, weil $(\theta - \delta_1)$ dann um eben so viel zu klein angenommen sein muss. Der Fehler wird also:

$$dx_{(\delta_1 - t)} + dx_{(\theta - \delta)} = 0{,}000098.$$

Eine Unsicherheit über $0{,}01^0$ in der Bestimmung von δ_1 macht schon die vierte Decimalstelle der berechneten spec. Wärme unsicher. Allerdings erfolgt die Wärmevertheilung im Calorimeter äusserst schnell, wenn dasselbe Quecksilber enthält, und die Correction wird deshalb sehr

unbedeutend (in diesen Versuchen beträgt sie nur 0,015° oder 0,02°), aber dennoch zeigt die Tabelle, dass die Uebereinstimmnng der einzelnen Resultate sich nicht immer bis auf die vierte Decimalstelle erstreckt.

Die Temperatur t wird sofort beobachtet, nachdem die wärmere Quecksilbermasse in das Calorimeter eingegossen wird, und die Endtemperatur δ in dem Augenblicke, wo man sicher ist, dass diese Wärmemenge sich gleichförmig in dem Calorimeter vertheilt hat, weil danach die Temperaturabnahme vollkommen regelmässig erfolgt. Die Formel soll ausdrücken, dass in diesem Augenblick die an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge gleich der empfangenen ist. Wird diese Wärmemenge dem Calorimeter durch einen eisernen Cylinder zugeführt, welcher darin vollkommen eingesenkt und ringsum von der Calorimeterflüssigkeit umgeben ist, so geschieht zwischen t und δ die Wärmeabgabe des Cylinders nur an die Quecksilbermasse des Calorimeters, nicht an die Umgebung desselben, und diese Wärmemenge ist also (μ = Gewicht des Eisencylinders, α spec. Wärme des Eisens):

$$\mu\alpha(\theta - \delta).$$

Wenn aber in das Calorimeter eine wärmere Quecksilbermenge hineingegossen wird, welche sogleich mit den Wänden desselben in Berührung kommt, so erfolgt die Wärmeabgabe zwischen den Beobachtungen t und δ nicht nur an das Calorimeter selbst, sondern auch an die Umgebung; und jene Wärmemenge, welche sich in dem Calorimeter selbst vertheilt hat, ist in diesem Falle nicht $m_1 x_1(\theta - \delta)$, sondern (die spec. Wärme von Hg zwischen θ und $\delta = x_1$ angenommen):

$$m_1 x_1(\theta - \delta_1).$$

Die Bestimmung der Veränderung der spec. Wärme ist eine weit schwierigere Aufgabe, als die in Abschnitt II behandelte Frage über die Grösse dieser spec. Wärme bei einer bestimmten Temperatur, weil in jenem Fall die bei der Mischungsmethode unvermeidlichen Fehler sich nicht eliminiren lassen. Wir glauben jedoch, dass die oben angeführten Versuche genügenden Aufschluss über die wirkliche Natur dieser

Veränderung wenigstens zwischen 0° und 39° geben, wenn sie auch nicht den exacten Betrag derselben wegen seines ausserordentlichen geringen Werthes sicher bestimmen können, denn die Mittelzahlen der 3 Versuchsreihen zeigen, dass die spec. Wärme zwischen 5° und 26° und zwischen 5° und 36° grösser ist, als die spec. Wärme zwischen 0° und 5° und zwischen 5° und 15°, obschon jene beiden Versuchsreihen mit einem constanten Fehler behaftet sind, wodurch die Resultate immer etwas zu klein ausfallen müssen. Dieser Fehler besteht darin, dass wenn das Quecksilber aus dem Luftbade genommen wird, trotz des isolirten Gefässes immer etwas Wärme an die Luft verloren geht. Obschon wir, um diesen Fehler verschwindend klein zu machen, mit sehr bedeutenden Quantitäten operirt und die Versuchsgrenzen ziemlich wenig über die Temperatur des Zimmers ausgestreckt haben (nur um etwa 20°), muss diese Fehlerquelle[1]) immerhin auf das Resultat in dem Sinne eingewirkt haben, dass die spec. Wärme des Quecksilbers bei höherer Temperatur etwas zu klein gefunden worden ist. Da die Versuche jedoch zwischen 5° und 26° und zwischen 5° und 36° eine grössere spec. Wärme ergeben haben, als 0,033266, darf man a fortiori schliessen: die spec. Wärme des Quecksilbers nimmt mit der Temperatur zu, diese Veränderung ist aber bei 0° und bei gewöhnlicher Temperatur so äusserst klein, dass sie bei thermischen Experimenten ausser Acht gelassen werden kann.

IV. Methode zur Bestimmung der latenten Schmelzwärme der Körper.

(Taf. I, Fig. 1 u. 3.)

Jede flüssige Substanz, vielleicht mit Ausnahme der geschmolzenen Metalle, kann unter gewissen Umständen unter die normale Schmelz- und Erstarrungstemperatur abgekühlt

[1]) Besondere Rücksicht verdienen deshalb die Versuche I, II, III, wobei das Luftbad gar nicht erwärmt wurde, diese Fehlerquelle also nicht vorhanden ist.

werden, ohne zu erstarren. Besonders leicht erhält man die Körper im überschmolzenen Zustande, wenn man sie in engen Röhren einschliesst und allmählich abkühlt. Darauf gründet sich die folgende Methode.

Durch Ausziehen eines leicht schmelzbaren Glasrohres verfertigt man eine enge, dünnwandige, 1 bis 2 Meter lange und etwa 2 Mm. weite Röhre, welche spiralförmig gebogen wird, so, wie Taf. I Fig. 3 zeigt. Wenn die Biegung über einer kleinen Flamme ausgeführt wird mit Hülfe eines dreieckigen Gestells, welches von einem Glasstabe leicht herzustellen ist, gelingt es gut, der Röhre eine schön regelmässige Form zu geben. Die Röhre wird genau gewogen, dann durch Einsaugen mit Flüssigkeit bis *v* gefüllt, mit einer Stichflamme bei *n* zugeschmolzen und wieder gewogen, wodurch das Gewicht der eingeschlossenen flüssigen Substanz bestimmt wird. Oben bei *n* wird die Röhre nicht zugeschmolzen, sondern mit einer kleinen Wachskugel zugestopft, um einem etwaigen Verlust durch Verdampfen der Flüssigkeit vorzubeugen. Nachher bringt man die Röhre in ein mit Quecksilber gefülltes Calorimeter von dünnem Eisenblech. Um das Aufschwimmen der Röhre zu verhüten, trägt das Thermometer an seinem Stiel einen Schirm oder ein Gitter von Eisendraht oder Blech, das vielfach durchlöchert ist, wodurch die Röhre unter dem Niveau des Quecksilbers im Calorimeter festgehalten wird, so dass nur der obere Theil *n* aus der Flüssigkeit emporragt. Das Calorimeter ruht auf drei elfenbeinerne Spitzen in der Mitte eines cylindrischen Gefässes von Zinkblech, welches mit Eis, Wasser, einer Mischung von Schnee und Kochsalz u. s. w. umgeben werden kann, je nach der Temperatur, welche man in dem Calorimeter herstellen will. Die ganze Anordnung ist im Abschnitt I beschrieben und abgebildet worden. Die Temperatur des Calorimeters ist anfangs etwas höher, als die normale Schmelztemperatur der Flüssigkeit; durch die Einwirkung der kälteren Umgebung sinkt sie aber allmählich, und wenn der Rührer bewegt wird, zugleich sehr regelmässig. Unter diesen Umständen kann eine Flüssigkeit oft sehr bedeutend unter ihrem Schmelzpunkte abgekühlt werden, ohne zu erstarren, und es ist in

der Regel vortheilhaft, das Ueberschmelzen der Flüssigkeit sehr weit zu treiben, weil die Erstarrung dann um so schneller (gewöhnlich fast momentan) vor sich geht. Entweder wartet man den Augenblick ab, wo die Flüssigkeit von selbst erstarrt, indem man regelmässig jede halbe Minute das Thermometer durch ein Fernrohr beobachtet, oder auch wird die Erstarrung bei einer beliebigen Temperatur eingeleitet durch einen haarfeinen Glasfaden, welcher durch die obere Oeffnung *n* eingeführt wird und an seiner Spitze eine Spur derselben Substanz in fester Form trägt, welche die Röhre als Flüssigkeit enthält. Die latente Wärmemenge, welche sich bei dem Festwerden der Flüssigkeit entwickelt, wird durch die Temperaturerhöhung des Quecksilbers und Calorimeters bestimmt. Die Correction wegen der Wärmeabgabe des Calorimeters an die Umgebung von dem Augenblicke, wo das Gefrieren eintritt, bis sämmtliche Temperaturdifferenzen ausgeglichen sind, ist schon im Abschnitt I ausführlich beschrieben.

Beim Festwerden verhalten sich die Flüssigkeiten sehr verschieden. Chemisch reine Substanzen gefrieren in der Regel schnell, bisweilen augenblicklich, Mischungen und Lösungen aber ziemlich langsam. Wenn das Gefrieren schnell vor sich geht, ist oft der ganze Versuch in weniger als 30 Secunden beendigt; die Correction wird unbedeutend und die latente Wärme kann äusserst genau bestimmt werden. Im anderen Falle, wenn die Flüssigkeit einige Minuten braucht, um fest zu werden, wird der störende Einfluss der Correctionen auf das Resultat nicht ausbleiben. Diejenigen Flüssigkeiten, welche sich beim Festwerden ausdehnen, nämlich Wasser und wässrige Lösungen, zersprengen dabei die dünne Glasröhre. Das Eisengitter verhindert dann das Auffliessen der Scherben, wodurch ein Theil der entwickelten Wärme dem Calorimeter entzogen werden könnte. Bei solchen Substanzen, welche sich beim Gefrieren zusammenziehen, findet eine Zersplitterung der Röhre nicht statt, dieselbe Probe kann deshalb beliebig oft zur Wiederholung des Versuches gebraucht werden.

Die latente Schmelzwärme eines Körpers ist bekanntlich

nicht constant, sondern verschieden, je nach den Temperatur- und Druckverhältnissen, unter welchen die Schmelzung oder Erstarrung stattfindet. Die auf Temperatur und Druck beruhende Veränderlichkeit der latenten Schmelzwärme kann aus dem ersten und zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie berechnet werden. (r = latente Wärme; c und C = spec. Wärme des Körpers im festen und flüssigen Zustande; t = die Temperatur; $a = 273$.

$$\text{I.} \quad \frac{dr}{dt} = C - c.$$

$$\text{II.} \quad \frac{dr}{dt} = C - c + \frac{r}{a+t}.$$

Von diesen Gleichungen ist I der Ausdruck der Variation der latenten Wärme, wenn das Festwerden einer Flüssigkeit unter ihrem normalen Schmelzpunkt, also nach Ueberschmelzung, stattfindet, II, wenn dabei auch der Druck sich verändert. Die Gleichung I ist ursprünglich nicht eine Folgerung der mechanischen Wärmetheorie, sondern dieses Gesetz wurde zuerst von Person 1847 ausgesprochen, welcher aus der Verschiedenheit der spec. Wärmen vieler Körper im festen und flüssigen Zustande (c und C; siehe oben) schloss: dass die Wärmemenge, welche beim Festwerden eines flüssigen Körpers frei wird, für jeden Grad der Erniedrigung des Gefrierpunktes unter der normalen Schmelztemperatur um $C - c$ kleiner werden muss.

Es ist einleuchtend, dass die eben beschriebene Methode zur Bestimmung der latenten Schmelzwärme sich für die experimentelle Prüfung des Person'schen Gesetzes eignet. In der dünnen Glasröhre befindet sich nämlich die Flüssigkeit im überschmolzenen Zustande, das Gefrieren derselben kann bei jeder beliebigen Temperatur eingeleitet, und die für diese Temperatur charakteristische latente Wärme bestimmt werden. Die neue Methode ist schon auf sehr viele Substanzen geprüft worden (Wasser, Salzlösungen, Ameisensäure, Essigsäure, Benzol, Nitrobenzol, Parabromtoluol u. s. w.). Die Bestimmung der latenten Schmelzwärme des

Phosphors, welche schon von Person[1]) ausgeführt ist, eignet sich am besten dazu, die Leistungsfähigkeit der neuen Methode mit dem bisher üblichen Verfahren zu vergleichen.

Um die latente Schmelzwärme eines Körpers durch die Mischungsmethode zu bestimmen, musste man bisher immer die drei Grössen[2]) C, c und r in *drei* besonderen Versuchen oder Reihen von Versuchen bestimmen. Diesen Vorgang findet man auch in den Experimenten von Person. Erst wurde die Wärmeabgabe der Gewichtseinheit zwischen $+7^0$ und -21^0, danach[3]) zwischen $+98{,}42^0$ und $+8{,}64^0$ und schliesslich zwischen $+46{,}5^0$ und $+12{,}8^0$ (die Versuche wurden mehrmals zwischen ungefähr denselben Temperaturgrenzen wiederholt) bestimmt. In der ersten Versuchsreihe ist die Unbekannte c, in der zweiten und dritten C, c und r. Die Aufgabe beruht also im Princip auf der Lösung von drei Gleichungen mit drei Unbekannten.

Person erhielt als Resultat seiner Untersuchung die folgenden Zahlen:

Schmelzpunkt des Phosphors $= +44{,}2^0$.

Latente Schmelzwärme desselben bei $44{,}2^0$	$r = 5{,}034$
Specifische Wärme des flüssigen Phosphors	$C = 0{,}2045$
„ „ „ festen „	$c = 0{,}1788$

Das schon erwähnte Gesetz von Person lässt zugleich voraussehen, dass, wenn es gelingen sollte, die latente Schmelzwärme des Phosphors bei einer beliebigen Temperatur t^0 unter dem normalen Schmelzpunkt $44{,}2^0$ zu bestimmen, diese Wärmemenge dann um

$$(C-c)\,(44{,}2^0 - t^0) = \Delta r$$

kleiner ausfallen werde.

Die folgenden directen Bestimmungen der latenten Schmelzwärme nach der neuen Methode, welche sich bis 17^0

[1]) Ann. chim. phys. 1847.

[2]) C bedeutet die spec. Wärme des flüssigen, c des festen Körpers, r die Schmelzwärme.

[3]) Diese Grösse wurde den Bestimmungen von Regnault entnommen.

unter dem normalen Schmelzpunkt erstrecken, werden am besten zeigen, in wiefern sich in diesem Falle das Experiment der Theorie anschliesst.

Bestimmung der latenten Schmelzwärme[1]) des Phosphors.

Wegen der Leichtentzündlichkeit des Phosphors ist das Einsaugen der nöthigen Menge geschmolzener Substanz in eine spiralförmig gebogene Glasröhre eine etwas gefährliche Operation. Der Phosphor darf natürlich nicht unter Wasser, sondern muss trocken in einem verschlossenen Gefäss, das mit Leuchtgas gefüllt ist, geschmolzen werden. Eine Durchbohrung im Stöpsel erlaubte das Einführen der Glasröhre, welche vorher bis auf 50° erwärmt sein musste, damit der Phosphor nicht während der Operation erstarrte. Zum Versuch wurden frische, vollkommen durchscheinende Stücke Phosphor gewählt. Die in der Röhre eingesogene Phosphormenge (11,7051 Grm.) erstarrte nach einigen Secunden zu einer hellen, durchsichtigen, krystallinischen Masse, welche anfangs völlig klar und homogen erschien, später aber, nachdem sie mehrmals geschmolzen worden, einige kleine Flocken von rothem Phosphor enthielt, ohne dass diese Veränderung, welche übrigens sehr unbedeutend war, in irgend einer Weise auf die thermischen Resultate einzuwirken schien.

Es ist uns gelungen, durch langsames Erkalten des Calorimeters die eingewogene Phosphormenge bis + 27,35° im

---

[1]) Dieser Ausdruck ist jedenfalls nicht correct, weil bei diesen Versuchen nicht die beim Schmelzen des Körpers absorbirte ($+r$), sondern vielmehr die beim Festwerden desselben abgegebene Wärmemenge ($-r$) bestimmt wird. In dem schwedischen Original haben wir dieselbe „Erstarrungswärme", „Krystallisationswärme" genannt, weil eine wirkliche Krystallisation hier vor sich geht; da dieser Ausdruck im Deutschen nicht üblich ist (wenigstens nicht in derselben Bedeutung, worin er hier vorkommen würde), ziehen wir es vor, von der latenten Schmelzwärme zu reden, in der Hoffnung, nicht missverstanden zu werden, besonders da es sich hier überall nur um die experimentelle Bestimmung des numerischen Werthes von r, nicht um das Vorzeichen desselben handelt.

überschmolzenen Zustande zu erhalten, und wahrscheinlich würde man dies noch weiter treiben können, aber schon bei + 37° erstarrt flüssiger Phosphor augenblicklich, wenn man eine Spur festen Phosphors an einem haarfeinen Glasfaden in die Röhre einführt. Wenn man das Festwerden des Phosphors schon bei + 40° einleitet, so dauert dasselbe 45 bis 60 Secunden[1]), wodurch die Correction für die Abkühlung des Calorimeters während des Versuches etwas grösser wird, und in diesem Falle nicht scharf die ausserordentlich kleine Veränderung der latenten Schmelzwärme des Phosphors zu bestimmen erlaubt.

Experiment. Die Constanten des Apparates sind:

Gewicht des Quecksilbers im Calorimeter	= 3669,0	Grm.
„ „ Phosphors	= 11,7051	„
„ „ Glasröhre	= 11,75	„
„ „ Quecksilbers des Thermometers . etwa	= 18	„
„ „ Thermometergefässes . . . . . „	= 2	„
„ „ Calorimeters und Rührers u. s. w. . .	= 43,148	„
Spec. Wärme[2]) des Quecksilbers bei etwa 30° . .	= 0,0333	„
„ „ „ Eisens	= 0,108	„
„ „ „ Glases	= 0,193	„

Versuch.	Gesammter Wasserwerth d. Appar.	Anfangstemperatur $= t$	Corrigirte Endtemp. $= \delta_1$	$\delta_1 - t$	Wärmemenge in Calor.	Lat. Schmelzw. gefund. (u. corr.)	Lat. Schmelzw. berechn. (nach Person)
	Cal.						
I.	130,148	+ 27,35°	+ 27,77°	0,42	54,737	4,744	4,600
II.	„	+ 27,93	+ 28,345	0,415	54,011	4,686	4,616
III.	„	+ 29,73	+ 30,14	0,42	54,737	4,744	4,662
IV.	„	+ 34,98	+ 35,42	0,44	57,266	4,970	4,792
V.	„	+ 35,51	+ 35,94	0,43	55,964	4,855	4,811
VI.	„	+ 37,555	+ 38,005	0,45	58,56	5,077	4,862
VII.	„	+ 40,05	+ 40,49	0,44	57,266	4,970	4,927

Es wird also durch diese Methode die beim Festwerden eines flüssigen Körpers freigemachte Wärme unmittelbar und in einem Schlage bestimmt durch die Temperaturerhöhung,

[1]) So z. B. beim Versuch VI u. VII in der Tabelle.

[2]) Siehe Abschnitt III dieser Abhandlung, S. 146.

welche sie im Augenblick des Gefrierens der umgebenden Quecksilbermasse und dem Calorimeter, wovon der Wasserwerth schon im Voraus bekannt ist, mittheilt. Um die wirkliche latente Schmelzwärme des Körpers daraus exact zu berechnen, bedarf es jedoch einer kleinen Correction, welche nicht unerwähnt bleiben darf. Wenn die Flüssigkeit bei t^0 zu erstarren anfängt, und die Temperatur sich dabei auf $\delta_1{}^0$ erhöht, so muss ein Theil der latenten Wärme zu der Temperaturerhöhung der gefrorenen Substanz von t^0 auf $\delta_1{}^0$ angewandt worden sein. Zu der aus der Temperatursteigerung des Calorimeters berechneten latenten Schmelzwärme bei t^0 muss also (für jede Gewichtseinheit)

$$c(\delta_1 - t)$$

hinzu addirt werden. Diese Correction ist allerdings unbedeutend, im Versuch I der Tabelle würde die unmittelbar berechnete latente Schmelzwärme = 4,669 betragen; der corrigirte Werth ist (wie oben in der Tabelle angegeben) = 4,744.

Sämmtliche oben angeführte Versuche haben die latente Schmelzwärme des Phosphors etwas höher ergeben, als sie nach Person's Berechnung sein würde. Diese Differenz ist übrigens ganz erklärlich, weil die Resultate auf so verschiedenem Wege erhalten sind. Wir erinnern so z. B. daran, dass die Bestimmungen, woraus Person die Quantitäten C, c und r ausgerechnet, mit einem Wassercalorimeter ausgeführt wurden, dass einzelne Versuche bisweilen beinahe 50 oder 90 Minuten andauerten, u. s. w.

Die latente Schmelzwärme einiger organischer Körper der aromatischen Reihe.

(Von dem Verf. und Dr. O. Widman.)

Die latente Wärme, welche bei dem Uebergang organischer Verbindungen aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand entwickelt wird, ist noch sehr wenig untersucht. Was wir darüber wissen, verdanken wir beinahe ausschliesslich den Arbeiten von Person und von Berthelot. Die Ursache, dass eben dies Gebiet der Thermochemie bisher so wenig bearbeitet wurde, ist die Umständlichkeit der gewöhn-

lichen Mischungsmethode, welche sich gerade in diesem Fall beinahe verdreifacht (siehe S. 155 dieser Abhandlung, Abschnitt IV). Durch die neue Methode, welche wir in diesem Abschnitte besprochen haben, werden diese Schwierigkeiten gänzlich gehoben. Die Bestimmung der latenten Schmelzwärme einer Substanz, welche bei einer Temperatur erstarrt, bei welcher überhaupt calorimetrische Messungen bequem auszuführen sind, gehört fortan zu den einfachsten Operationen der Thermochemie.

Die latente Wärme lässt sich jetzt leichter und sicherer bestimmen, als die specifische Wärme nach der gewöhnlichen Mischungsmethode, besonders wenn man mit organischen Verbindungen arbeitet, welche sich beim Erstarren zusammenziehen, wodurch die Röhre nicht zerspringt und daher sofort wieder zu Controlversuchen benutzt werden kann. Nur in dem Fall, dass die Substanz ausserordentlich lange Zeit zum Erstarren braucht (wie dies z. B. bei dem Thymol stattfindet), ist die Methode unzureichend, aber in diesem Fall versagt auch die gewöhnliche Mischungsmethode, und man muss zu den besonderen Kunstgriffen, welcher sich Berthelot bei seiner Untersuchung über das Chloralhydrat bedient hat, Zuflucht nehmen. Die Präparate, welche wir zu den folgenden Bestimmungen angewendet haben, wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren und Umdestilliren der reinsten Produkte der chemischen Industrie[1]) gewonnen, bis

[1]) Die Präparate waren von Kahlbaum bezogen. Wir fanden, dass das reinste Benzol aus Steinkohlentheer, welches umdestillirt und 6 Mal in der Kälte umkrystallisirt war, bis es einen ganz constanten Schmelzpunkt zeigte, eine latente Schmelzwärme von nur 24,66 Cal. auf das Gromm und 1927 Cal. auf das Molekül berechnet entwickelte, während wirklich chemisch reines C_6H_6 aus Benzoësäure die Schmelzwärme 2268 hatte. Durch fractionirte Destillation unter Anwendung eines langen Rückflusskühlers und eines in $^1/_{20}$ Grade getheilten Normalthermometers liess sich jedoch aus dem gewöhnlichen Benzol (aus Steinkohlentheer) eine Portion eühalten, welche die normale Schmelzwärme von 2200 Cal. zeigte. Die Prüfung und Reinigung der übrigen Derivate des Benzols, bis sie vollkommen constanten Schmelz- und Siedepunkt zeigten, übernahm Dr. Widman. Die thermischen Bestimmungen führten wir gemeinschaftlich aus.

dieselben einen vollkommen constanten Schmelz- und Siedepunkt zeigten. Die physikalischen Kriterien der Reinheit sind auf diesem Gebiete der Chemie von ungleich grösserer Schärfe, als die Analyse.

Benzol (aus Benzoësäure).

$C_6H_6 = 78$.

Umdestillirt über Natrium; Kochpunkt corrig. = + 80,29° bis 80,48° bei 770 Mm. Bar.

Die Constanten bei den Versuchen waren:

Gewicht des Benzols	4,2650	Grm.
„ „ Glasrohres	11,0010	„
„ „ Quecksilbers im Thermometer	25,04	„
„ „ Glasreservoirs des Thermometers	2,25	„
„ „ Calorimeters und Rührers	42,00	„
Specifische Wärme des Quecksilbers	0,03326	
„ „ „ „ Eisens	0,107	
„ „ „ „ Glases	0,1937	

Versuch.	Quecksilber im Calorim.	Anf.-Temp. $= t$	Corrig. End-Temp. $= \delta_1$	$\delta_1 - t$	Wärmemenge in Calorien.	Latente Schmelzwärme für 1 Grm.	Latente Schmelzwärme für das Molekül.
	Grm.						Cal.
I.	3842	+1,60°	+2,51°	0,910	123,46	28,947	2257
II.	3842	+1,11	+2,03	0,920	124,82	29,266	2282
III.	3842	+2,74	+3,653	0,913	123,87	29,040	2265
IV.	3842	+2,345	+3,260	0,915	124,14	29,106	2270

Latente Schmelzwärme = 29,089 Cal.
Moleculare „ = 2268 „

Nitrobenzol.

$C_6H_5NO_2 = 123$.

Menge des $C_6H_5NO_2$	6,6158	Grm.
Gewicht des Glasrohres	9,561	„
„ „ Calorimeters und Rührers	43,52	„

Uebrige Constanten wie bei dem Benzol.

Versuch.	Quecksilber im Calorim.	Anf.-Temp. = t	Corrig. End-Temp. = δ_1	$\delta_1 - t$	Wärmemenge in Calorien.	Latente Schmelzwärme für 1 Grm.	Latente Schmelzwärme für das Molekül.
	Grm.						
I.	3787	— 9,36°	— 8,26°	1,10	146,89	22,200	2730
II.	3787	— 9,06	— 7,95	1,11	148,22	22,400	2755

Latente Schmelzwärme = 22,30 Cal.
Moleculare „ = 2742 „

Phenol.

$C_6H_5OH = 94$.

Menge von C_6H_5OH . . . . . 6,6783 Grm.
Gewicht des Glasrohres . . . . . 9,006 „
„ „ Quecksilbers im Thermometer 19,50 „
„ „ Glasreservoirs des Thermomet. 1,99 „
Specif. Wärme des Quecksilbers = 0,0333.
Uebrige Constanten wie bei dem Nitrobenzol.

Versuch.	Quecksilber im Calorim.	Anf.-Temp. = t	Corrig. End-Temp. = δ_1	$\delta_1 - t$	Wärmemenge in Calorien.	Latente Schmelzwärme für 1 Grm.	Latente Schmelzwärme für das Molekül.
	Grm.						
I.	3790	+25,01°	+26,22°	1,21	165,60	24,79	2330
II.	3790	+25,26	+26,48	1,22	166,97	25,00	2350
III.	3790	+25,83	+26,05	1,22	166,97	25,00	2350

Latente Schmelzwärme = 24,93 Cal.
Moleculare „ = 2343 „

Parabromtoluol.

$C_6H_4BrCH_3 = 171$.

Siedepunkt = 180°. Schmelzpunkt = + 28,8°.

Eingewogene Menge von $C_6H_4BrCH_3$ . . 8,5572 Grm.
Gewicht des Glasrohres . . . . . 8,20 „
Uebrige Constanten wie bei dem Phenol.

Versuch.	Quecksilber im Calorim.	Anf.-Temp. $= t$	Corrig. End-Temp. $= \delta_1$	$\delta_1 - t$	Wärmemenge in Calorien.	Latente Schmelzwärme für 1 Grm.	Latente Schmelzwärme für das Molekül.
	Grm.						
I.	3795	+15,83°	+17,11°	1,28	171,23	20,01	3422
II.	3795	+16,18	+17,48	1,30	173,62	20,29	3469
III.[1])	3795	+17,57	+18,32	0,75	100,35	20,64	3530

Latente Schmelzwärme = 20,15 Cal.
Moleculare „ = 3440 „

Paratoluidin.

$C_6H_4NH_2CH_3 = 107.$

Eingewogene Menge von Paratoluidin . . 6,0195 Grm.
Gewicht des Glasrohrs . . . . . 13,50 „
„ „ Calorimeters und Rührers . . 42,95 „
Uebrige Constanten wie vorher.

Versuch.	Quecksilber im Calorim.	Anf.-Temp. $= t$	Corrig. End-Temp. $= \delta_1$	$\delta_1 - t$	Wärmemenge in Calorien.	Latente Schmelzwärme für 1 Grm.	Latente Schmelzwärme für das Molekül.
	Grm.						
I.	3920	+27,01°	+28,55°	1,54	213,36	35,445	3791
II.	3920	+29,71	+31,28	1,57	217,51	36,134	3866

Latente Schmelzwärme = 35,789 Cal.
Moleculare „ = 3826 „

Wir versuchten nach derselben Methode die Schmelzwärme des Thymols (Methyl-propyl-phenols) zu bestimmen. Der normale Schmelzpunkt desselben ist bekanntlich + 44°. In unseren engen Glasröhren hielt es sich jedoch flüssig bis unter 0°. Die Erstarrung geschah dann so langsam, dass eine genaue Ablesung der entwickelten Wärmemenge unmöglich war.

---

[1]) Zu dieser Bestimmung benutzten wir 4,8603 Grm. von dem Kahlbaum'schen Präparat ohne vorhergehende Reinigung. Diese Bestimmung haben wir von der Berechnung des Resultates ausgeschlossen.

Der Hauptzweck unserer Untersuchung[1]) war, zu erfahren, in wiefern verschiedene Substitutionen in dem Benzol einen Einfluss auf die latente Schmelzwärme des Moleküls der Verbindung ausübten. Als Resultat unserer Untersuchung geben wir die folgende Uebersicht ohne jeden Commentar[2]):

Untersuchte Verbindungen.	Formel.	Latente Schmelzwärme.	Moleculare Schmelzwärme.
Benzol	C_6H_6	29,089 Cal.	2268 Cal.
Phenol	C_6H_5OH	24,93 „	2343 „
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	22,30 „	2742 „
Parabromtoluol	$C_6H_4BrCH_3$	20,15 „	3440 „
Paratoluidin	$C_6H_4NH_2CH_3$	35,78 „	3826 „

[1]) **Benachrichtigung.** Ueberzeugt, dass es im Interesse der Wissenschaft liegt, wenn die latente Schmelzwärme einer grösseren Anzahl von chemischen Verbindungen festgestellt würde, erlaubt sich der Verf., diejenigen Forscher, welche sich speciell mit der organischen Chemie beschäftigen, zu gemeinschaftlicher Arbeit einzuladen. Wenn ihm Quantitäten von wenigstens 6 bis 7 Grm. chemisch reiner Präparate von genau bekannter ration. Zusammensetzung und vollkommen constantem Schmelz- und Siedepunkt mit der Post zugeschickt werden, wird der Verf. dieselben nach Feststellung ihrer latenten Schmelzwärme unversehrt und ohne nennenswerthen Verlust zurücksenden. Gegenwärtig können nur Substanzen, welche zwischen $-8°$ und $+60°$ erstarren, untersucht werden, der Verf. hofft aber, bald seine Methode auch auf Substanzen von höherem Schmelzpunkt ausdehnen zu können. Besonderes Interesse würden Verbindungen von homologer oder isomerer Zusammensetzung darbieten. Wenn etwas grössere Mengen zur Disposition gestellt werden, so können auch nach der im folgenden Abschnitt beschriebenen Methode die Volumveränderung beim Schmelzen und die Ausdehnung der festen nnd flüssigen Substanz bestimmt werden; jedoch ist dabei ein kleiner Verlust an Substanz unvermeidlich.

O. Pettersson.
Adresse: Laboratorium d. wissenschaftl. Hochschule von Stockholm.

[2]) Bei den in der dritten und vierten Columne aufgeführten Zahlen fehlt noch die S. 158 besprochene Correction $(\delta_1 - t)c$ und $(\delta_1 - t)cM$, weil die spec. Wärme c dieser Substanzen nicht untersucht ist. Um eine Idee von der Grösse derselben zu geben, bemerken wir, dass für das Benzol, wo $c = 0{,}3999$ und $Mc = 31{,}19$ ist, die corrigirten Werthe der latenten Schmelzwärme bei $t = +1{,}60°$ sind:

für 1 Grm. = 29,31 Cal. (statt 28,95 Cal.),
„ 1 Mol. = 2285 „ („ 2257 „).

V. Methode zur Bestimmung der Ausdehnung der Körper beim Erwärmen und Schmelzen.

(Taf. I, Fig. 4, 5 u. 6.)

Die Ausdehnung flüssiger und fester Körper durch die Wärme ist allerdings vielfach untersucht worden, der Vorgang beim Schmelzen ist aber vom Gesichtspunkt der Volumveränderung[1]) sehr wenig genau gekannt. Besonders auf dem Gebiete der organischen Chemie ist die Veränderung der Körper beim Schmelzen oder Erstarren wenig untersucht, und die Untersuchungen beziehen sich meistens auf solche Körper, wie Wachs, Stearin u. s. w., welche zwar einen interessanten, aber zugleich sehr verwickelten Vorgang bei ihrem Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand zeigen.

Wir werden hier eine Methode beschreiben, wodurch man äusserst genau nicht nur die Volumveränderung eines Körpers beim Schmelzen, sondern auch die Ausdehnung desselben im starren und flüssigen Zustande bestimmen kann; zuerst müssen wir jedoch die Aufmerksamkeit auf die Bedingungen lenken, welche bei allen thermischen und volumetrischen Bestimmungen eingehalten werden müssen, um zuverlässige Resultate zu erhalten. Die erste Bedingung, welche eben so gut die Bestimmung der Schmelzwärme eines Körpers, wie die Ausdehnung desselben beim Schmelzen betrifft, ist folgende:

Es muss die Untersuchung mit chemisch reinen Substanzen angestellt werden. Auch die kleinste Beimischung eines fremden Körpers kann auf das Resultat sehr schädlich einwirken. Wenn man z. B. die Schmelzwärme des gefrorenen Wassers bestimmen will, und eine Spur von einer aufgelösten festen Substanz darin vorhanden ist, so wird die Schmelzwärme beträchtlich kleiner gefunden (durch

[1]) Die Volumveränderung beim Gefrieren des Wassers ausgenommen, welche von Bunsen mit grosser Schärfe bestimmt worden ist. Was man übrigens über diesen Gegenstand weiss, verdankt man hauptsächlich den Untersuchungen von Kopp.

1% NaCl wird die latente Wärme des Wassers, wie wir in einem folgenden Abschnitt zeigen werden, um beinahe 12% herabgesetzt). Auch die Wärmeabsorption und die Ausdehnung einer organischen Substanz beim Schmelzen wird durch einen etwaigen Wassergehalt bedeutend verändert. So existirt z. B. zwischen der reinen Essigsäure und Ameisensäure eine auffallende Uebereinstimmung in ihrem thermischen und volumetrischen Verhalten: die eine Säure ist in der That das vollkommene Analogon der anderen; diese Regelmässigkeit ist aber durchaus nicht zu entdecken, wenn man mit wasserhaltigen Säurehydraten arbeitet, denn die moleculare Schmelzwärme des Eisessigs wird schon durch eine Beimischung von etwa 1% Wasser um 20% (= 500 Wärmeeinheiten) und die moleculare Ausdehnung beim Schmelzen um 1 bis 2 Volumeinheiten kleiner gefunden.

Wenn die Volumveränderung einer Flüssigkeit beim Erstarren und die Ausdehnung der festen Substanz bestimmt werden soll, ist es eine unerlässliche Bedingung, dass jede Spur von Luft daraus entfernt ist. Gewöhnlich gelingt es, diese Luft durch anhaltendes Kochen wegzuschaffen, bisweilen muss man aber wiederholt die Flüssigkeit kochen und gefrieren lassen, um diesen Zweck zu erreichen. Bei dem Gefrieren wird nämlich alle Luft in kleinen Blasen ausgeschieden und kann durch erneuertes Kochen entfernt werden. Bestimmt man aber das Volum der festen Substanz mit der darin enthaltenen Luft, so wird man sehr fehlerhafte Resultate erhalten. Das spec. Gewicht des festen Essigsäurehydrates ist nach Persoz = 1,00 und also das Molecularvolum = 54,5 bei + 8,5°. Mit dem Dilatometer, welches wir sogleich beschreiben werden, erhielten wir, nachdem die Luft aus dem Essigsäurehydrat sorgfältig entfernt war, das spec. Gewicht desselben im festen Zustande bei + 10° = 1,225 und das Molecularvolum = 48,975.

Jede Bestimmung der physikalischen Constanten organischer Körper muss als unsicher oder fehlerhaft betrachtet werden, wenn die Substanz nicht chemisch rein und namentlich von anhängender Luft und Wasser nicht befreit gewesen ist.

Das Dilatometer,

welches auf Tafel I abgebildet ist[1]), wird mit Quecksilber gefüllt bis *l* und gewogen. Dann wird mit einem Trichterrohr, welches haarfein ausgezogen ist, das Reservoir *B* mit Flüssigkeit bis *k* gefüllt, und der Apparat in ein Gefäss mit erwärmtem Quecksilber eingesenkt, so dass die Flüssigkeit in *B* lebhaft kocht, bis alle Luft entfernt ist. Nachher lässt man durch Oeffnen des Hahns *a* Quecksilber in *B* eindringen, bis die kochende Flüssigkeit über den Hahn *d* steigt, welcher sogleich zugedreht wird. Das Instrument wird abgetrocknet und gewogen, um das Gewicht der eingeschlossenen Flüssigkeitsmenge zu bestimmen. Das calibrirte Scalenrohr *C*, welches mit einer kleinen durchbohrten Kautschukplatte und einigen Schrauben[2]) mit dem Apparat verbunden werden kann, dient, um die Ausdehnung der Flüssigkeit in *B* zu messen. Das spec. Gewicht derselben wird mit einem sog. Sprengel'schen Pyknometer ermittelt, welches bekanntlich ausserordentlich scharfe Bestimmungen erlaubt, wodurch das Volum der eingeschlossenen Flüssigkeit genau berechnet werden kann. Damit diese Flüssigkeit verschiedene Temperaturen annehmen kann, wird das Dilatometer in ein cylindrisches Gefäss von Eisenblech eingesenkt, welches mit Quecksilber gefüllt ist und in seinem Boden einen eisernen Haken trägt, woran der umgebogene Theil des Dilatometers aufgehängt werden kann, so dass es von dem umgebenden Quecksilber getragen und aufrecht gehalten wird.[3]) Das eiserne Gefäss ist mit einem Rührer versehen, und ein feines Thermometer taucht in das Quecksilber; ausserhalb kann dasselbe mit Wasser, Eis, Schnee und Kochsalz u. s. w. umgeben werden. Die Berechnung der Ausdehnung

[1]) Das Instrument ist nach unserer Zeichnung von Dr. Geissler in Bonn verfertigt.

[2]) Sind an der Zeichnung ausgelassen.

[3]) Man sorgt dafür, dass der Apparat immer bis zu einer bestimmten Marke an dem Stiel des Dilatometers eingesenkt ist, so dass *B* von Quecksilber völlig umgeben wird; dann wird immer dasselbe Volum *G* den Temperaturveränderungen ausgesetzt. Durch Auswägen mit Quecksilber von 0° wird dieses Volum genau berechnet.

geschieht in folgender Weise. [G = Volum des Apparates, welches der Temperaturveränderung $(t - t_1)$ ausgesetzt wird; W = Volum der eingeschlossenen Flüssigkeit; $Q = (G - W)$ = Volum des Quecksilbers in G; q = Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers; g = Ausdehnungscoëfficient des Glases; k = die am Scalenrohr gemessene und corrigirte scheinbare Ausdehnung; x = die wirkliche Ausdehnung der Flüssigkeit]:

$$x = k - [Qq - Gg](t - t_1).$$

Der Ausdehnungscoëfficient des Glases g muss durch einen besonderen Versuch bestimmt werden. Das Dilatometer wird in warmes Quecksilber (250°—300°) eingetaucht, man lässt Quecksilber aus A langsam in B eindringen, die an den Wänden haftende Luft bildet bei dieser Temperatur grosse Blasen, welche durch Schütteln oder durch Berühren mit einem durch den Hahn d einzuführenden Platindraht leicht entweichen. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis gar keine Luftblasen zu entdecken sind, und das Quecksilber überall spiegelnd an der Glaswand schliesst. Nach dem Erkalten ist der Apparat vollständig mit Quecksilber gefüllt, und die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbervolums G zwischen zwei verschiedenen Temperaturen t und t_1 kann in gewöhnlicher Weise beobachtet und daraus der Coëfficient g berechnet werden. Bei dem von uns gewöhnlich benutzten Apparat ist:

$$G = 9{,}1183\ kc,$$

und g ist, je nachdem man den von Regnault gefundenen oder von Wüllner berechneten Werth von q benutzt:

$$g = 0{,}00002473; \quad \text{oder} \quad g = 0{,}00002636.$$

Der Apparat eignet sich gleich gut für die Bestimmung einer jeden Volumveränderung, welche ein Körper durch die Wärme erleidet im festen oder flüssigen Zustande und beim Schmelzen. Die Ausdehnung oder Zusammenziehung der Körper beim Schmelzen ist gewöhnlich zu gross, um mit dem feinen Scalenrohr bestimmt zu werden; man schliesst dann den Hahn c und wägt die Quecksilbermengen, welche durch b eingesogen oder ausgetrieben werden. Soll die Aus-

dehnung einer Substanz nach dem Erstarren im festen Zustande bestimmt werden, so untersucht man zuerst, ob man bei der Ausdehnung und bei der Zusammenziehung der Substanz zwischen zwei Temperaturen t und t_1 vollkommen dasselbe Resultat erhält; in dem Falle kann man ohne Weiteres die Versuche fortsetzen, als ob der Apparat eine Flüssigkeit statt eines starren Körpers enthielte; wenn aber der Ausschlag des Quecksilberfadens im Scalenrohre beim Erwärmen und Abkühlen nicht gleich gross wird, so muss man befürchten, dass die gefrorene Substanz so fest an dem Glase haftet, dass beim Ausdehnen Spannungen in derselben entstehen, welche sich nicht auf das Quecksilber übertragen. Das Dilatometer muss dann in der Weise gebraucht werden, wie Fig. 2 oder 3 zeigt. Nachdem sich im Apparat ein Cylinder von gefrorener Substanz (Fig. 1) gebildet, taucht man das Dilatometer in warmes Wasser, wodurch die äusserste Schicht aufthaut, und öffnet vorsichtig die Hähne a und d. Die geschmolzene Schicht wird dann durch Quecksilber aus A verdrängt, und man erhält (wie Fig. 5 zeigt) einen von Quecksilber umgebenen Cylinder von fester Substanz, dessen Ausdehnung mit dem Scalenrohr sehr genau bestimmt werden kann. (Schluss folgt.)

Darstellung von Sulfurylchlorid;

(ein Beitrag zur Lehre von der „Katalyse“)

von

Hans Schulze.

Mit der unlängst[1]) in einer vorläufigen Mittheilung publicirten Beobachtung, dass die mit Campher zu einer Lösung vereinigte schweflige Säure fähig ist, sich mit eingeleitetem Chlorgas zu Sulfurylchlorid zu verbinden, reiht sich

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 351.

den bisher bekannten directen Bildungsweisen dieses Säurechlorids eine neue an, welche im Verein mit jenen einen beachtenswerthen Beitrag zu unserer Kenntniss von der Abhängigkeit der chemischen Affinität von physikalischen oder mechanischen Begleitumständen liefert.

Nach den bisherigen Erfahrungen vermögen schweflige Säure und Chlor im Dunkeln, sowie im zerstreuten Tageslichte unverbunden neben einander zu bestehen, während die chemische Vereinigung beider unter der erregenden Einwirkung directen Junisonnenlichtes sofort eintritt. Leichter noch soll diese Bildungsweise bei Gegenwart von Aethylengas sich vollziehen, wobei ein Gemenge von Sulfurylchlorid und Aethylenchlorid resultirt; die darauf bezügliche Originalangabe Regnault's[1]) lässt nicht erkennen, ob in diesem Falle Sonnenbestrahlung entbehrlich ist. Ferner entsteht Sulfurylchlorid leicht und ohne Mitwirkung von Sonnenlicht, wenn Chlor und schweflige Säure gemeinschaftlich in Eisessig eingeleitet werden, und endlich bildet es sich auch dann, wenn man schweflige Säure über Holzkohle leitet, die zuvor mit Chlorgas gesättigt wurde.

Nach alledem entsteht die Verbindung nie unter alleiniger Wirkung der chemischen Energie ihrer Componenten; sie verlangt vielmehr die Beihülfe der Lichtenergie oder die Anwesenheit fremder Stoffe — sei es der Kohle, welche durch Verdichtung dem Chlor erhöhte Affinität verleiht, sei es der Essigsäure, deren Wirkungsweise unserem geistigen Auge zunächst völlig verschleiert erscheint. Auch zur exacten Erklärung der Thatsache, dass die Aethylenchloridbildung den gleichzeitigen Zusammentritt von schwefliger Säure und Chlor zu Sulfurylchlorid begünstigt, fehlen uns zur Zeit noch die Unterlagen. Sehr wahrscheinlich aber ist die Rolle, welche Eisessig, sowie auch der analog wirkende Campher als Vermittler der Vereinigung beider Gase spielten, eine wesentlich andere, als die des Aethylens. Denn während dieses eine der Sulfurylchloridbildung parallel laufende vollständige Ueberführung in Aethylenchlorid erfährt,

[1]) Ann. chim. phys. 69, 170.

geht Eisessig nur sehr langsam in Monochloressigsäure über[1]), und auch die chemische Veränderung des Camphers ist eine ganz unbedeutende, wie später gezeigt werden soll.

Wir stehen hier vor einer Reaction, bei welcher die Vereinigung zweier Stoffe durch die Anwesenheit eines dritten bedingt wird, welcher so gut wie unberührt bleibt, und der auch nicht — wie z. B. die Schwefelsäure beim Kreisprocesse der Aetherbildung — in momentanem Wechsel Umwandlung und Rückbildung erfährt. Für einzelne Fälle derartiger „Katalysen" sind die zu Grunde liegenden Ursachen, wenn auch nicht endgültig aufgeklärt, so doch in mehrfacher Richtung sondirt worden. Dies gilt insbesondere von den katalytischen Wirkungen des Platins, dessen Functionen in vielen Fällen wahrscheinlich dieselben sind wie die der Holzkohle, welche dem auf ihr condensirten Chlorgase die Fähigkeit verleiht, sich direct und ohne Mitwirkung von Licht und Wärme mit Wasserstoff zu Chlorwasserstoff, mit schwefliger Säure zu Sulfurylchlorid zu verbinden. Dagegen ist noch kein Versuch gemacht worden, die nicht minder eigenthümliche affinitätserregende Wirkung der Essigsäure auf ein Gemisch von schwefliger Säure und Chlor zu erklären, obwohl sie — ebenso wie die völlig analoge des Camphers — den Namen einer Contactwirkung gerade so gut verdient, wie die in Aller Mund befindliche des Platins. Die folgenden Versuche werden nun freilich das Dunkel auch dieser Katalysen nicht aufhellen, aber sie werden doch gewisse Seiten des Problems beleuchten und damit Beiträge zu dessen künftiger Lösung sein. Sie beziehen sich in erster Linie auf die Wirkung des Camphers, dessen Vermittlerrolle ich übrigens kennen lernte, bevor ich auf Melsen's Darstellungsmethode des Sulfurylchlorids mittelst Eisessig aufmerksam wurde.

Die dem Japan- wie auch dem Borneocampher inne-

[1]) Melsens, Compt. rend. 76, 92: „Il suffit de faire arriver de l'acide sulfureux et du chlore secs dans l'acide acétique cristallisable. L'intervention de ce troisième corps provoque la formation de l'acide chlorosulfurique, et il se produit des acides chloracétiques. L'acide acétique est attaqué lentement par le chlore à la lumière diffuse avec formation d'acide monochloracétique."

wohnende Eigenschaft, verschiedene Gase und unter diesen namentlich die schweflige Säure zu absorbiren und mit ihnen Lösungen zu bilden, deren Zusammensetzung von Druck und Temperatur abhängt, ist zuerst von Bineau[1]) beobachtet und studirt worden. Nach ihm enthält die mit schwefliger Säure gesättigte Lösung bei 700 Mm. Druck auf 1 Theil Campher

0,331 Theile schweflige Säure bei 24°
0,468 " " " " 14°
0,700 " " " " 4°

Diese Zahlen seien auf Grund mehrerer eigener Bestimmungen dahin ergänzt, dass 1 Thl. Campher bei 725 Mm. Druck und 0° 0,880 Thle. dieses Gases, d. h. das 308fache seines Volums zur Flüssigkeit bindet.

Diese, sowie die übrigen in vorliegender Arbeit erwähnten Löslichkeitsbestimmungen wurden derart ausgeführt, dass der Absorbent in einem langen, dünnwandigen, mit schmelzendem Schnee gekühlten Probircylinder mit dem aufzunehmenden Gase behandelt wurde. Zu dem Zwecke trug letztere einen Kautschukpfropf mit doppelter Durchbohrung, deren eine das zum Boden reichende, mit feiner Spitze versehene Einleiterohr trug, indess das andere nur wenig unter den Pfropf reichte. Zunächst wurde der so vorgerichtete und mit einem abnehmbaren Fusse versehene Probircylinder sammt Hütchenverschluss der äusseren Rohrmündungen für sich und darauf mit der absorbirenden Substanz gewogen. Dann wurde er nach Abnahme des Standfusses in ein weites, mit schmelzendem Schnee gefülltes Becherglas gebracht, worauf das Durchleiten des langsamen Gasstromes so lange erfolgte, bis die Gasblasen ohne Volumverminderung die Flüssigkeitssäule passirten. Das abermalige rasche Wägen des gut verschlossenen, aus dem Schnee entfernten Cylinders ergab das Gewicht des aufgenommenen Gases. Die auf solche Weise bei verschiedenen Versuchen erzielten Resultate stimmten unter einander ganz befriedigend überein. Beim selben Drucke von 725 Mm. absorbirten:

[1]) Ann. chim. phys. [3] **34**, 326; Ann. Chem. Pharm. **60**, 159.

14,81 Grm. Japan-Campher 13,02 Grm. schweflige Säure,
d. h. 1 Thl. C. 0,879 Thle. SO_2,
14,60 „ „ 12,79 Grm. schweflige Säure,
d. h. 1 Thl. C. 0,876 Thle. SO_2,
15,12 „ „ 13,37 Grm. schweflige Säure,
d. h. 1 Thl. C. 0,884 Thle. SO_2.

Der Campher wird beim Behandeln mit gasförmiger schwefliger Säure anfangs oberflächlich feucht und zerfliesst darauf vollständig zur wasserhellen Flüssigkeit, die indess noch weitere bedeutende Mengen des Gases aufnimmt. Bei mittlerer Temperatur vermag die schweflige Säure ungefähr das Dreifache ihres Gewichtes an Campher unter eigener Verflüssigung zu schmelzen, während die mit dem Gase gesättigte Lösung auf 1 Thl. schweflige Säure etwa 2 Thle. Campher enthält. Beim Stehen an der Luft dunstet aus der Lösung rasch alles Gas ab, sobald man die an der Oberfläche entstehenden abschliessend wirkenden Krusten reinen Camphers stetig entfernt. Im luftverdünnten Raume entlässt der Campher die schweflige Säure unter starkem Aufblähen.

Für Chlorgas besitzt der Campher kein Absorptionsvermögen; auch erleidet er unter alleiniger Einwirkung dieses kräftigen Agens durchaus keine chemische Veränderung. Ja! er lässt sich sogar im Chlorgas ohne Zersetzung sublimiren.[1])

Leitet man Chlorgas in die Campher-Schwefligsäure-Lösung ein, so wird es vollständig verschluckt. Die Aufnahme des Gases erfolgt so lebhaft, dass selbst bei raschem Strome kein Chlor die Flüssigkeit verlässt. Gleichzeitig tritt schwache Erwärmung ein, welche Entweichen von schwefliger Säure zur Folge hat. Das Einleiten von Chlor wurde darum bei allen folgenden Versuchen unter Abkühlung mit schmelzendem Schnee, also bei 0°, vorgenommen. Die Lösung bleibt farblos, so lange noch schweflige Säure vorhanden ist. Ist diese aber verbraucht, so beläd sich die Flüssigkeit mit freiem Chlor und zeigt sich dann schon nach Aufnahme

[1]) Claus, dies. Journ. 25, 257.

weniger Blasen dieses Gases gelb gefärbt. Die Flüssigkeit ist nunmehr eine Auflösung von Campher in Sulfurylchlorid, welches durch Abdestilliren und Rectificiren leicht rein und campherfrei erhalten werden kann. Es sinkt im Wasser unter und setzt sich mit demselben ruhig und allmählich in Schwefelsäure und Salzsäure um. Die Analyse wurde durch Abwägen im Stöpselgläschen, Einbringen in Wasser und Fällen mit Baryt- resp. Silberlösung nach beendeter Zersetzung ausgeführt. Sie ergab:

23,51 %	S	statt	23,76 %
52,46 „	Cl	„	52,53 „

Der Siedepunkt (corr.) wurde zu 71,4° bestimmt.

Durch Einwirkung von Chlor auf eine Campher-Schwefligsäure-Lösung entsteht demnach zweifellos Sulfurylchlorid. Welches ist nun die Rolle des Camphers bei diesem Additionsprocesse?

Es lag nahe zu vermuthen, dass der flüssige Aggregatzustand der schwefligen Säure zur Vereinigung derselben mit Chlor nothwendig sei, und dass die Wirkungsweise des Camphers nur in der Vermittelung dieses flüssigen Zustandes bestehe. Die Versuche lehrten jedoch, dass flüssige schweflige Säure allein sich nicht mit Chlor verbindet. Sowohl beim Einleiten von Chlorgas in stark abgekühlte, flüssige, schweflige Säure, wie auch beim Durchleiten eines Gemisches beider Gase durch eine U-Röhre, die durch Schnee-Kochsalzmischung gekühlt ist, entstehen nur gelb gefärbte Lösungen von Chlor in schwefliger Säure, die bei 0° vollständig verdunsten und denen Kupferfeile alles Chlor entzieht. Die beiden Gase verbinden sich demnach unter genannten Verhältnissen nicht mit einander, und die obige Annahme liesse sich nur durch eine weitere Voraussetzung des Inhaltes aufrecht halten, dass bei der angewendeten sehr niedrigen Temperatur die Affinität zwischen beiden Körpern überhaupt nicht zur Geltung zu kommen vermöchte, und dass demgemäss die Wirkungsweise des Camphers darin bestände, dass er die schweflige Säure auch bei höherer, die Vereinigung gestattender Temperatur in den flüssigen Zustand bannt.

Mehrere Thatsachen widersprechen dem. Zunächst verhindert die durch eine Schnee-Kochsalzmischung erzeugte niedrige Temperatur keineswegs die Verbindung beider Gase, sobald Campher zugegen ist; die Campher-Schwefligsäure-Lösung nimmt bei -20^{0} das Chlor ebenso leicht unter Bildung von Sulfurylchlorid auf wie bei 0^{0}. Ferner sind mehrere andere Lösungsmittel für schweflige Säure, welche das absorbirte Gas bei 0^{0} noch reichlich zurückhalten, auch bei dieser höheren Temperatur nicht im Stande, die chemische Bindung eingeleiteten Chlorgases zu vermitteln, wie dies doch Campher (und Eisessig) in so ausgezeichneter Weise thun.

Dieser zweite Punkt ist für die Beleuchtung der affinitätserregenden Eigenschaft des Camphers von besonderem Werthe; die bezüglichen Einzelbeobachtungen mögen darum hier eingehende Erwähnung finden.

Die Zahl der Flüssigkeiten, welche als Absorptionsmittel für schweflige Säure in Frage kommen können, ist nicht gross. Wie mich die analoge Wirkungsweise von Campher und Eisessig vermuthen liess, ist letzterer gleich jenem ein gutes Absorptionsmittel für dieses Gas. Und zwar ist nicht blos flüssiger Eisessig der Aufnahme von schwefliger Säure fähig; auch die feste krystallisirte Verbindung absorbirt das Gas mit grosser Begierde und unter Verflüssigung, welche auch starke Abkühlung nicht zu verhindern im Stande ist. Dasselbe gilt von der Ameisensäure im flüssigen, wie im festen Zustande. Das Absorptionsvermögen dieser beiden Säuren für schweflige Säure steht der des Camphers sehr nahe, und zwar absorbirt bei 0^{0}:

Eisessig	das 0,961fache seines Gewichtes, oder das 318fache seines Vol.
Ameisensäure	das 0,821fache seines Gewichtes, oder das 351fache seines Vol.

Chlorgas wird von beiden Körpern in sehr unbedeutender Menge und unter Gelbfärbung aufgenommen; eine chemische Einwirkung findet bei Ausschluss des Sonnenlichtes bekanntlich kaum statt. Dagegen verschlucken die mit schwefliger Säure beladenen Flüssigkeiten eingeleitetes Chlor-

gas vollständig und unter Erwärmung, indem sich das Chlor der schwefligen Säure bemächtigt und Sulfurylchlorid bildet, indess Essigsäure und Ameisensäure nur wenig angegriffen werden. So vermögen denn diese beiden Körper die Vereinigung der schwefligen Säure mit Chlor gerade so zu bewirken, wie Campher.

Nicht so andere Lösungsmittel der schwefligen Säure. Von diesen seien zunächst Aethylalkohol und Aceton genannt, die sowohl durch Chlor, wie auch durch Sulfurylchlorid lebhaft angegriffen werden. Auf eine Lösung von schwefliger Säure in Alkohol wirkt Chlor wie auf letzteren allein; die schweflige Säure entweicht, ohne auch nur eine theilweise resp. vorübergehende Bindung zu Sulfurylchlorid zu erfahren, wie das Fehlen von Sulfoderivaten im Endprodukte beweist. Das Absorptionsvermögen des Acetons für schweflige Säure ist überraschend gross; dasselbe löst bei 0°

das 2,07fache seines Gewichtes, oder das 589fache seines Vol. an SO_2.

Behandelt man die gesättigte Lösung mit Chlor, so tritt dieses nicht mit der schwefligen Säure zusammen, sondern erzeugt unter Erwärmung Chlorderivate des Acetons, die sich durch den anfangs angenehmen, dann aber ausserordentlich reizenden Geruch verrathen. In dem Maasse, als Chloraceton entsteht, entweicht das gelöste Gas.

Andere Absorptionsmittel für schweflige Säure, die wegen ihrer chemischen Indifferenz gegen die in Frage kommenden Stoffe besonders klare Resultate erwarten liessen, sind das Sulfurylchlorid selbst, sowie das Schwefelsäureanhydrid. Letzteres absorbirt nach H. Rose's Beobachtungen bei 0° trockne schweflige Säure sehr leicht, indem eine dünne, an der Luft unter Bildung starker Nebel mit dem Geruch nach schwefliger Säure leicht verdampfende Flüssigkeit entsteht, die sich nach Schultz-Sellac auch durch Mischen von flüssigem Schwefelsäureanhydrid mit condensirter schwefliger Säure in beliebigem Verhältniss bereiten lässt. Leitet man in die auf letztere Weise dargestellte Flüssigkeit bei 0° Chlorgas ein, so wird dies nur in sehr ge-

ringer Menge aufgenommen; auch nach langer Versuchsdauer ist die Lösung frei von Sulfurylchlorid. Auf die Anwesenheit des letzteren wurde durch tropfenweises Eingiessen in ein weites Becherglas mit Wasser geprüft. Schwefelsäureanhydrid wird dabei unter heftigem Zischen aufgenommen, indess die schweflige Säure unter Wallen entweicht. Sulfurylchlorid-haltiges Anhydrid lässt — wie besondere Versuche zeigten — einen Gehalt an ersterem daran erkennen, dass die einfallenden Tropfen zu Boden sinken und dann erst unter zeitweiligem Zischen Anhydrid abgeben. Ist das Gemisch sehr reich an Anhydrid, so wird dies schon bei der ersten Berührung mit Wasser zum grössten Theile abgegeben, und am Boden des Gefässes sammeln sich nur kleine Tröpfchen anhydridarmen Sulfurylchlorids. Schwefelsäureanhydrid vermittelt demnach die Vereinigung von schwefliger Säure und Chlor nicht. Eben so wenig vollzieht sich diese bei Gegenwart von Sulfurylchlorid selbst, welches gleichfalls schweflige Säure in recht beträchtlicher Menge und in geringerem Grade auch Chlor absorbirt. Es löst bei 0°

das 0,323fache seines Gewichtes, oder das 187fache seines Vol. an SO_2, und
das 0,136fache seines Gewichtes, oder das 71fache seines Vol. an Cl.

Führt man in die Auflösung von schwefliger Säure in Sulfurylchlorid einen Strom trocknen Chlorgases ein, so färbt sich die Flüssigkeit schon nach dem Eintritt weniger Blasen gelb — ein Beweis dafür, dass das Chlor lediglich gelöst, nicht aber von der schwefligen Säure gebunden worden ist. Mit der Absorption des Chlorgases ist das Entweichen von schwefliger Säure verbunden, die indess nur zum kleinen Theile verdrängt wird, so dass das Chlor schliesslich die Flüssigkeit durchbricht, während noch schweflige Säure in beträchtlicher Menge vorhanden ist. Einleiten von schwefliger Säure hat wieder Verdrängung von Chlorgas zur Folge. Erwärmt man das mit beiden Gasen bei 0° beladene Sulfurylchlorid durch Eintauchen des Gefässes in Wasser von 20°, so entweicht ein Gemisch von schwefliger Säure und Chlor.

Dass bei abwechselndem Einleiten beider Gase in Sulfurylchlorid auch nicht einmal Spuren des letzteren entstehen, geht aus folgendem Versuche hervor, bei dem das Gewicht der Flüssigkeit nach jedesmaligem Einleiten eines der beiden Gase bestimmt wurde. In einem verschliessbaren Absorptionsgefässe wurden 87,0 Grm. Sulfurylchlorid abgewogen und bei 0° mit schwefliger Säure gesättigt. Das Gewicht des Gefässes stieg von 178,6 Grm. auf 206,8 Grm., so dass die aufgenommene Gasmenge 28,2 Grm. (= 32,4 %) betrug.

Nach dem	Einleiten	von	Cl	war das	Gewicht	=	204,9	Grm.
„ „	2. Sättigen	mit	SO_2	„ „	„	=	204,6	„
„ „	2. „	„	Cl	„ „	„	=	205,6	„
„ „	3. „	„	SO_2	„ „	„	=	205,2	„
„ „	3. „	„	Cl	„ „	„	=	204,8	„

Das Gewicht blieb also auch bei wiederholtem abwechselnden Einleiten der beiden Gase dasselbe, während es stetig hätte steigen müssen, wenn die Quantität des Absorbenten eine wenn auch geringe Zunahme erfahren hätte.

Zu denjenigen Körpern, die zwar schweflige Säure aufnehmen, deren Zusammentritt mit Chlor aber nicht zu vermitteln im Stande sind, gehört auch das Terpentinöl. Andererseits giebt es eine Anzahl von Flüssigkeiten (z. B. Schwefelkohlenstoff, Chloroform), die wohl Chlor absorbiren, deren mit Chlor gesättigte Lösungen aber keine schweflige Säure verschlucken; dieselben vermögen darum gleichfalls die Affinität zwischen beiden Gasen nicht zu erregen.

So unterscheiden sich denn Campher, Eisessig und Ameisensäure von anderen Absorptionsmitteln der schwefligen Säure, insbesondere vom Schwefelsäureanhydrid und vom Sulfurylchlorid, wesentlich dadurch, dass sie allein die Vereinigung dieses Körpers mit Chlor vermitteln. Ihre Wirkungsweise kann demnach nicht, oder wenigstens nicht allein darauf beruhen, dass sie die schweflige Säure verdichten. Sie müssen vielmehr Träger noch anderer Eigenschaften sein, die sie zu der räthselhaften Affinitätserregung befähigen.

Für einen Augenblick könnte der Gedanke auftauchen, dass ihre Vermittlerrolle in einer Chlorübertragung bestehe,

bei der sie nach momentaner Bindung von Chlor dieses sofort weiter der schwefligen Säure übertrügen. Derartige Processe, bei denen das Chlor als vorübergehend im statu nascendi befindlich gedacht werden kann, sind mehrfach bekannt. Es sei hier nur an die Entstehung von Carbonylchlorid und von Vierfach-Chlorkohlenstoff beim Einleiten eines Gasgemenges von Chlor und Kohlenoxyd, resp. Schwefelkohlenstoff in siedendes Antimonchlorid erinnert, bei welchem Processe letzteres durch Abgabe und Wiederbindung von Chlor in stetem Kreisprocesse die Rolle des Chlorüberträgers spielt.[1]) Die Annahme einer analogen Wirkungsweise jener drei „Contactsubstanzen" ist indess nicht haltbar. Keine von ihnen bildet Chloradditionsprodukte. Das Chlor wirkt vielmehr auf Campher und Eisessig nur substituirend ein, während die Ameisensäure vollständige Zerlegung in Kohlensäure und Salzsäure erfährt. Zudem vollziehen sich diese Umwandlungen bei Ausschluss der Sonnenbestrahlung so langsam und träge, dass sie sicherlich in keinem Zusammenhange mit der Sulfurylchloridbildung stehen.

Leitet man in eine Campher-Schwefligsäure-Lösung Chlorgas mit der Vorsicht ein, dass man den Strom unterbricht, bevor Gelbfärbung, also Uebersättigung eingetreten ist, destillirt man hierauf die Hauptmenge des entstandenen Sulfurylchlorids ab und schüttelt schliesslich den Rückstand, aus dem sich durch blosses Erhitzen nur sehr schwer alles Sulfurylchlorid entfernen lässt, wiederholt mit Wasser aus, so erhält man völlig unveränderten Campher. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure giebt derselbe keine Spur Chlorwasserstoff ab, was stets der Fall ist, wenn ihm Chlorsubstitutionsprodukte beigemengt sind. Beim Uebersättigen mit Chlorgas entstehen diese stets, und ihre Menge nimmt mehr und mehr zu, wenn man die chlorhaltige Campher-Sulfurylchloridlösung stehen lässt und das allmählich durch Reaction auf den Campher verschwindende Gas zeitweilig ersetzt. Bei 0° vollzieht sich diese Reaction äusserst

[1]) Beim Durchleiten von Chlor und schwefliger Säure durch siedendes Antimonchlorid wurde kein Sulfurylchlorid erhalten.

langsam; etwas rascher und bisweilen sogar ziemlich lebhaft bei gewöhnlicher Temperatur. Der hierbei entstehende Chlorwasserstoff bleibt in der Flüssigkeit gelöst.

Die Trägheit des Chlors gegenüber dem Campher ermöglicht es nun, mit Hilfe derselben Quantität dieses Körpers sehr bedeutende Mengen von Sulfurylchlorid durch abwechselndes Behandeln mit Chlór und schwefliger Säure zu bereiten — eine Thatsache, die gleichfalls sehr geeignet ist, die Wirkung des Camphers als „Contactwirkung“ zu charakterisiren. Die folgenden, durch eine Versuchsreihe gewonnenen Zahlen mögen ein Bild davon geben, wie sich die Zunahmen an Sulfurylchlorid bei Zugrundelegung derselben Quantität Campher und bei abwechselndem Einleiten von Chlor und von schwefliger Säure bis zur Sättigung gestalten. Zu diesen Versuchen wurde ein birnenförmiges Gefäss von etwa 350 Ccm. Inhalt mit 5 Grm. Campher beschickt und darauf mit einem Kautschukpfropf verschlossen, dessen eine Durchbohrung das bis zum Boden reichende Einleiterohr trug, während das in eine zweite Bohrung eingeführte Glasrohr nur bis dicht unter den Pfropfen reichte. Alsdann wurde bei 0° schweflige Säure und darauf Chlor bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet, das Gefäss mit Kautschukhütchen geschlossen und rasch gewogen. Die Gewichtszunahme ist gleich dem entstandenen Sulfurylchlorid nebst dem gelösten Chlor, dessen Menge in folgender Tabelle im Betrage von 13,6 % des zur Zeit vorhandenen Sulfurylchlorids in Abzug gebracht worden ist. Diese Correction ist allerdings für die anfangs noch campherreichen Gemische zu niedrig gegriffen, denn sie lösen — wie mehrere besondere Versuche lehrten — das Chlorgas reichlicher als reines Sulfurylchlorid; doch vermindert sich diese Ungenauigkeit mit zunehmendem Sulfurylchloridgehalte rasch genug, um vernachlässigt werden zu können, zumal ja das Zahlenbild nur ein ungefähr richtiges sein soll und kann. Zum Verständniss der Tabelle sei noch erwähnt, dass die Bestimmung der Zunahme an Sulfurylchlorid, also die Wägung des Gefässes, immer dann erfolgte, nachdem dessen Inhalt erst mit schwefliger Säure und darauf mit Chlor vollständig gesättigt wor-

den war, und dass die erhaltenen Lösungen, ohne aus dem Gefässe entfernt zu werden, immer wieder als Grundlage für die nächstfolgenden Versuche dienten.

No. des Versuchs.	Die Lösung enthielt		und nahm zu um	oder um % vom vorhand.
	Grm. Campher.	Grm. SO_2Cl_2	Grm. SO_2Cl_2	SO_2Cl_2
I.	5	—	7,6	—
II.	5	7,6	8,8	116
III.	5	16,4	14,6	89
IV.	5	31,0	20,0	64
V.	5	51,0	28,5	56
VI.	5	79,5	37,4	47
VII.	5	116,9	37,6	32
VIII.	5	154,5	44,5	29
IX.	5	199,0	53,5	27
X.	5	252,5	60,4	24
XI.	5	312,9	59,2	19
XII.	5	372,1	51,9	14
XIII.	5	424,0	34,2	8
XIV.	5	458,2	13,7	3
XV.	5	471,9	2,6	0,6

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Menge des entstehenden Sulfurylchlorids von verschiedenen Factoren abhängig ist. Bei stets gleichbleibender absoluter Quantität des Camphers wächst die absolute Ausbeute an Sulfurylchlorid anfangs rapid, erreicht ihr Maximum, wenn die Verdünnung des ersteren das Verhältniss von etwa 1:55 erreicht hat, während bei weiter fortschreitender Verdünnung des Camphers durch Sulfurylchlorid dessen Wirksamkeit rasch abnimmt und beim Verhältniss von 1:100 gleich Null wird. Neben der „Contactwirkung" des Camphers spielt offenbar das beträchtliche Lösungsvermögen des Sulfurylchlorids für schweflige Säure und für Chlor eine wichtige Rolle.

Durch alle diese Versuche ist der Schleier nicht gelüftet worden, der das innerste Wesen der „katalytischen Kraft" des Camphers verhüllt. Wir möchten die Lösung des Problems, die fast unbegrenzte Leistungsfähigkeit dieses Körpers und seiner Genossen (deren Zahl sich wahrscheinlich

noch beträchtlich vermehren lassen wird) nicht in rein chemischen Anziehungskräften[1]) suchen. Viel grösser ist die Wahrscheinlichkeit, sie in mechanischen Ursachen zu finden, über deren Natur sich freilich nur muthmaassen lässt, da zur exacten Behandlung des Gegenstandes die weiteren Unterlagen noch fehlen.

Sättigt man Campher nicht abwechselnd mit schwefliger Säure und mit Chlor, sondern leitet man ein Gemenge beider Gase über Campherstücke, so erfolgt gleichfalls Sulfurylchloridbildung. Dies lässt sich bequem in einer engen und hohen (Drechsel'schen) Waschflasche beobachten, die zu etwa einem Fünftel mit Campher gefüllt ist und in welche man ein Gemisch gleicher Volumina der Gase einleitet. Zunächst tritt Verflüssigung des Camphers ein; das Volum der entstandenen Lösung aber nimmt unter Erwärmung (bis zu 50°) stetig zu. Die bei früheren Versuchen angewendete Kühlung ist demnach keineswegs Bedingung für den Vereinigungsprocess, sondern nur für gute Ausbeute, indem sie die Lösung der Gase begünstigt und das Entweichen von Sulfurylchloriddämpfen verhindert. Um möglichst vollständige Aufnahme und damit chemische Vereinigung des Gemenges zu erzielen, empfiehlt es sich ferner, dasselbe nur mässig rasch eintreten zu lassen, zumal anfangs, wo die Menge des im ersten Moment doch nur schweflige Säure absorbirenden Camphers vorwiegt und das Flüssigkeitsvolum gering ist. Zur Darstellung grösserer Mengen von Sulfurylchlorid scheint es mir zweckmässig, derart zu verfahren, dass man dem Campher durch abwechselndes Behandeln mit beiden Gasen erst eine etwa doppelte Quantität Sulfurylchlorid zugesellt; dann vermag die Lösung beide Gase gleichzeitig zu absorbiren und die Aufnahme und die chemische Vereinigung des Gemisches erfolgt leicht und auch bei raschem Strome vollständig; dass es auf die Höhe der Flüssigkeitssäule,

---

[1]) Etwa im Anschluss an Hüfner's Theorie, dies. Journ. [2] 10, 285.

sowie auf gut vertheilende Wirkung des Einleiterohres hierbei nicht am wenigsten ankommt, bedarf keiner weiteren Erwähnung.

Beim Abdestilliren der Campher-Sulfurylchlorid-Lösung erhält man stets ein campherhaltiges Produkt. Doch gelingt es, bei Einhaltung möglichst niedriger Temperatur bisweilen schon bei der ersten Rectification reines Sulfurylchlorid zu gewinnen. Ein Camphergehalt verräth sich beim Durchschütteln des Produktes mit Wasser leicht durch zurückbleibende weisse Flocken.

Auch mit Hilfe einer beschränkten Quantität Eisessig lassen sich recht beträchtliche Mengen Sulfurylchlorid bereiten. Es empfiehlt sich auch hier, die Gase anfangs abwechselnd und erst später gemeinsam einzuleiten, wenn man sie vollständig ausnutzen will. Durch fractionirte Destillation lässt sich das entstandene Sulfurylchlorid vom Eisessig, sowie von gleichzeitig gebildeter Monochloressigsäure trennen. Minder gut eignet sich die Ameisensäure zur Sulfurylchloridbereitung, obwohl sie den Vorzug besitzt, dass sie mit dem Chlor nur gasförmige Zersetzungsprodukte giebt. Ist die Menge des Sulfurylchlorids auf etwa das Fünffache der angewendeten Säure gestiegen, so tritt Trübung der Flüssigkeit und im Zustande der Ruhe Absonderung einer obenauf schwimmenden Schicht ein. Ein directer Versuch lehrte, dass sich Ameisensäure und Sulfurylchlorid nur dann vollständig mit einander mischen, wenn die Menge des letzteren nicht allzu sehr vorwiegt; es tritt alsdann nach dem Durchschütteln Trübung ein, welcher Absonderung einer leichteren Schicht sulfurylchloridhaltiger Ameisensäure folgt.

Schliesslich sei noch kurz einiger Versuche gedacht, die in der Absicht angestellt wurden, die dem Sulfurylchlorid entsprechende Brom- und Jodverbindung zu erhalten. Der so sicher und bequem zum Chlorid führende Weg erschien von vornherein wegen der leicht sich vollziehenden Einwirkung von Brom und Jod auf Campher aussichtslos. Vermischt man eine Campher-Schwefligsäure-Lösung mit flüssi-

gem Brom, so tritt sofort Abscheidung von rothem krystallinischen Campherbromid ein, während schweflige Säure entweicht. Dasselbe geschieht, wenn umgekehrt diese Lösung in überschüssiges Brom eingegossen wird. Auch durch Eintragen von Jod in Campher-Schwefligsäure-Lösung erhält man keine dem Chlorid entsprechende Jodverbindung.

Eben so wenig führt die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Brom- und Jodwasserstoff oder auf die Verbindungen dieser beiden Halogene mit Metallen zum Ziele. Leitet man die Wasserstoffverbindungen in Sulfurylchlorid ein, so färbt sich dieses augenblicklich braun, resp. violett, indem Brom oder Jod frei werden und sich im Ueberschusse des Chlorids auflösen. Als eine kleine Quantität Sulfurylchlorid mit Jodwasserstoff bis zu völliger Zersetzung behandelt wurde, blieben als Rückstand nur Jodkrystalle. Die Reactionen nehmen zweifellos den Verlauf:

$$2\,HBr + SO_2Cl_2 = 2\,Br + SO_2 + 2\,HCl, \text{ und}$$
$$2\,HJ + SO_2Cl_2 = 2\,J + SO_2 + 2\,HCl.$$

Die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Bromide und Jodide verläuft im Allgemeinen träger, aber doch schliesslich durchgreifend und im selben Sinne. Schliesst man Bromkalium oder Jodkalium mit Sulfurylchlorid in gut verschlossene Reagenscylinder ein, so werden beide Salze, insbesondere das letztere, rasch zersetzt. Brom und Jod werden frei, und die gleichzeitig entstehende schweflige Säure verräth ihr Dasein durch starken Druck im Gefässe, bei dessen Oeffnen das noch unzersetzte Chlorid das reichlich gelöste Gas unter Aufwallen entlässt. Die Bromide und Jodide der anderen Metalle unterliegen derselben Zersetzung mehr oder minder leicht und gleichfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Freiberg i. S., Laboratorium der Bergakademie.

Blumenlese modern-chemischer Aussprüche.

(Mitgetheilt von H. Kolbe.)

11.

„Es mag noch bemerkt werden, dass die in Vorstehen-
„dem besprochenen verschiedenartigen Verbindungsweisen
„innerhalb organischer Moleküle in den mannichfachsten
„Combinationen aufzutreten im Stande sind, so dass die im
„Vergleich zu der Anzahl der in ihnen vorhandenen Ele-
„mente ungeheure Menge bekannter organischer Verbindun-
„gen vollkommen verständlich wird und es durchaus ein-
„leuchtet, dass trotz alledem nur erst ein verschwindend ge-
„ringer Bruchtheil der nach feststehenden Gesetzen und aus-
„führbaren Methoden darstellbaren organischer Körper wirk-
„lich bekannt geworden ist.“ (Wislicenus' Lehrbuch der
„organischen Chemie, S. 53 u. 54).

„Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen als organische
„Chemie der unorganischen als besonderen Abschnitt zur
„Seite zu stellen, ist auch gegenwärtig noch berechtigt (ist
kein Deutsch, muss heissen: „gerechtfertigt“, oder „sind wir
berechtigt“ H. K.), weil der Kreis der Derivate des Koh-
„lenstoffs (sic! H. K.) nicht allein im Vergleich zu denen
„aller anderen Elemente ein ausserordentlich grosser ist,
„sondern auch einen so hohen Grad der Uebersichtlichkeit
„und theoretischen Durchbildung erlangt hat, wie er für die
„Verbindungen der übrigen Grundstoffe von analoger Com-
„plicationsfähigkeit (solche kennen wir nicht! H. K.) noch
„nicht annähernd erreicht worden ist“ (Wislicenus, Lehr-
buch der organischen Chemie, S. 2).

In diesem phrasenreichen Satze ist auch von dem „Kreise der Derivate des Kohlenstoffs“ die Rede. Was heisst „Derivate des Kohlenstoffs“ und gar „Kreis der Derivate des Kohlenstoffs?“ Ich kenne Verbindungen des Kohlenstoffs, z. B. die Kohlensäure, und solche des Chlors, z. B. Chlorwasserstoff, aber keine Derivate dieser Elemente.

Wer die Verbindungen des Kohlenstoffs als Derivate desselben bezeichnet, muss folgerichtig auch die Chlorwasserstoffsäure Derivat des Chlors oder Derivat des Wasserstoffs nennen.

Der Verfasser, welcher es mit der deutschen Sprache und der Handhabung von Begriffen nicht genau nimmt (er gebraucht das Wort „Derivate" statt „Verbindungen" in seinem Lehrbuche unzählige Male), nennt hier — offenbar ohne Bewusstsein von dem falschen Gebrauch des Wortes — „Derivate des Kohlenstoffs," was „Derivate der (anorganischen) Kohlenstoffverbindungen" heissen muss.

„Durch eine ausserordentlich gehäufte Anzahl derartiger „Beobachtungen, die in neuerer Zeit vollständig gelungene „Erklärung aller scheinbar widersprechenden, zum Theil sehr „verwickelten Thatsachen gerade vom Boden dieser An„schauung aus (es handelt sich um die „Ableitung der Mo„lekulargrösse aus der Dampfdichte" H. K.), und durch die „ausserordentlichen Erfolge der mechanischen Wärmetheorie „in ihrer Anwendung auf die physikalischen Verhältnisse, hat „diese Hypothese ihren unsicheren Charakter verloren und „ist zu einem der folgenwichtigsten chemisch-physikalischen „Fundamentalgesetze geworden."

Diese Stilprobe findet sich in Wislicenus' Lehrbuche der organischen Chemie, S. 31 u. 32.

„Von Einfluss auf die Natur eines Alkoholes ist selbst„verständlich auch die Struktur des Kernes, sobald sie in „verschiedener Weise stattfinden kann." — Wislicenus, daselbst S. 183.

„Die Werthigkeit der organischen Radikale oder bei „chemischen Umsetzungen aus der ursprünglichen Verbin„dung, dem Ingredienz des Processes, unverändert in das „Produkt übertretenden Reste hängt von der Werthigkeit „des Kohlenstoffkernes und der Anzahl der an diesen ange„lagerten Valenzen anderer Elementaratome ab, und ist „gleich der Differenz zwischen beiden." — Wislicenus, daselbst S. 56.

12.

„Die einfachsten Radikale selbst sind Aneinander-„lagerungen der einzelnen Atome der Elemente, die „dabei genau denselben Gesetzen folgen, welche für die Anein-„anderlagerung der Atome überhaupt gültig sind“ ... „Die „Art der Aneinanderlagerung der einzelnen Atome innerhalb „der Radikale ist — ebenso wie die Zusammenlagerung der „Atome zu den einfachsten Verbindungen — abhängig und „bedingt von der Natur und namentlich der Basicität der „Atome“ (Kekulé, Lehrbuch I, S. 158 u. 159.).

Kekulé sagt: „Die einfachsten Radikale sind Aneinanderlagerungen der einzelnen Atome der Elemente.“ — Die einfachsten Radikale sind die Atome der Elemente selbst. Kekulé hat offenbar sagen wollen: die zusammengesetzten Radikale sind etc. Aber auch nach dieser Correctur bleibt der Satz undeutlich. Wenn man überhaupt von Aneinanderlagerung der Atome sprechen darf, so hat es keinen Sinn, zu sagen, das Radikal ist eine Aneinanderlagerung, Kekulé hat wohl sagen wollen: das Radikal ist durch Aneinanderlagerung der Atome entstanden.

Indess auch in dieser Fassung hat der Satz keinen rechten Sinn; denn selbst der, welcher der Meinung ist, er könne sich von der Aneinanderlagerung der Atome eine Vorstellung machen, wird zugeben müssen, dass, wie die zusammengesetzten Radikale, ebenso auch die Verbindungen derselben durch Ananeinanderlagerung der einzelnen Atome entstanden seien. Was hat es nun zu bedeuten, dass blos den Radikalen nachgesagt wird, was von allen chemischen Verbindungen gilt, oder vielmehr gelten würde, wenn wir von der Aneinanderlagerung der Atome überhaupt eine Vorstellung hätten.

Kekulé, mehr chemischer Dichter, als nüchtern denkender Gelehrter, scheint Anspruch darauf zu machen, dass ihm die eingebildete Vorstellung von der Aneinanderlagerung der Atome als poetischer Erguss seiner Phantasie nachgesehen

werde; aber die exacte Naturforschung ist nicht so nachsichtig, sie fordert Klarkeit der Vorstellungen und Gedanken, und Klarheit im wörtlichen wie schriftlichen Ausdruck. Sie gewährt solche Nachsicht weder dem Dichter Kekulé, noch seinen Epigonen. Sie geht über die kindlich naive Idee, man gewinne durch Niederschreiben der Symbole für die chemischen Elemente auf die zweidimensionale Fläche des Papiers mit den obligaten Bindestrichen, so wie durch unklare Fictionen von Verkettung der Atome zu lang gestreckten Gliedern oder zu Ringen, eine Vorstellung von der Lagerung der körperlichen, dreidimensionalen Atome im Molekül, zur Tagesordnung über.

Kekulé spricht in obigen Sätzen noch von der Art der Aneinanderlagerung der einzelnen Atome innerhalb der Radikale, und gar von Gesetzen, welche für die Aneinanderlagerung der Atome gültig seien. — Ich kann, beim besten Willen, nicht einmal errathen, was Kekulé unter Art der Aneinanderlagerung verstanden wissen will. Das Kakodyl ist ein Radikal; es besteht aus 1 At. Arsen, 2 At. Kohlenstoff und 6 At. Wasserstoff. Wir stellen uns vor, dass die zwei Atome Kohlenstoff und die sechs Atome Wasserstoff zu zwei Atomen[1]) Methyl verbunden, und in dem Kakodyl als solche enthalten sind, aber auf welche Art diese Vereinigung (Aneinanderlagerung) der Atome geschieht, ob, wie Baeyer meint, mittelst Häkchen einander fangend und festhaltend[2]), oder, wie Kekulé zu glauben scheint, mittelst Klebmittel[3]), das entzieht sich ganz und gar unserem Erkenntnissvermögen.

Eben so wenig ist etwas von Gesetzen bekannt, welche, wie Kekulé vermeint, für die Aneinanderlagerung der Atome gültig seien. — Das Ganze ist eitel Dunst!

---

[1]) Ich gebrauche dieses Wort, in Ermangelung eines anderen, auch hier wieder für die Atomcomplexe, welche in den organischen Verbindungen dieselbe Rolle spielen, wie die elementaren Atome in der anorganischen Chemie.

[2]) Dies. Journ. [2] **18**, 451.

[3]) Das. **28**, 512 und 513.

13.

„Ein anderes Verfahren zur Bereitung der Alkylsulfon-
„säuren geht von den Alkylhaloiden aus, und zersetzt diese
„in der Wärme mit neutralem schwefligsauren Kalium“
(Wislicenus' Lehrbuch der org. Chemie, S. 274). — Das Verfahren geht von den Alkylhaloiden aus, das Verfahren zersetzt!

14.

„Am leichtesten erhält man die Oxalsäure durch Oxy-
„dation zahlreicher organischer Stoffe, z. B. von Aethylalkohol,
„Glycolsäure, Glycol, Glyoxylsäure, Acetylen ..., und unter Spal-
„tung der Kerne auch aus kohlenstoffreicheren Molekülen.“
... „Als Oxydationsmittel wird in der Regel Salpetersäure,
„als organisches Ingredienz meistens Zucker angewendet“...
„Im grossen Maassstabe wird sie auch durch Schmelzen von
„Cellulose (Holzfaser, z. B. Sägemehl) mit einem Gemenge
„von kaustischem Kali und Natron dargestellt“ (Wislicenus, Lehrbuch der org. Chemie, S. 741 u. 742).

Obige Angaben über Darstellung der Oxalsäure sind richtig, wenn man die Sätze umkehrt, so dass sie so lauten: „am leichtesten und in grösster Menge erhält man die Oxalsäure durch Schmelzen von Cellulose (Sägemehl) mit einem Gemenge von kaustischem Kali und Natron; nach diesem Verfahren wird sie im Grossen bereitet. Sie entsteht auch durch Oxydation von Aethylalkohol, Glycolsäure, Zucker etc. mittelst Salpetersäure; doch ist diese Methode umständlich und wenig ergiebig.“

Spaltung der Kerne kohlenstoffreicherer Moleküle, z. B. Zucker, ist nichts als Phrase. Diese Worte würden dem Leser selbst dann unverständlich bleiben, wenn Wislicenus sich darüber ausspräche, was wir unter „Kerne“ kohlenstoffreicher Moleküle verstehen sollen, weil wir über die chemische Constitution des Zuckers, also auch seiner (fingirten) Kerne nichts wissen.

15.

Die Herren Merz und Weith haben sich auf's Neue (vergl. S. 94) um Bereicherung unseres chemischen Sprachschatzes Verdienste erworben durch eine in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft (1881, S. 1438—1447) veröffentlichte Abhandlung über „Amalgame". Von dem materiellen Inhalte hier absehend, gegen welchen sich viel erinnern lässt, beschränke ich mich darauf, das Gewand, in welches die genannten Herren den Bericht über ihre Versuche eingekleidet haben, mit kritischem Blicke zu mustern.

Es ist daselbst zu lesen:

S. 1439: „Weitere Controllversuche machten eine durch-„greifend wiederholte Untersuchnng sehr **wünschbar**" — Wünschbar, neues Wort statt wünschenswerth oder erforderlich, steht nicht im deutschen Wörterbuch.

„Wird Schwefel genommen, so ist ein **aparter** Ver-„schluss überflüssig, weil der Schwefel dicht an der erhitzten „Kugel erstarrt" — Das Wort „aparter" statt „besonderer" ist hier überhaupt überflüssig.

„Das untersuchte Amalgam wurde in einem **Porcellan-„nachen** in die innere Röhre gleiten gelassen," und weiter unten: „Dem Zurückdiffundiren von Quecksilberdampf aus „dem Amalgam wird durch einen an dessen **Nachen** grän-„zenden cylindrischen Glaskörper ... vorgebeugt." —

Die Bereicherung unseres chemischen Sprachschatzes durch das Wort: „Porcellannachen" an Stelle des bisher allgemein üblichen „Schiffchens" wird voraussichtlich noch weiter fortschreiten. Ich vermuthe, die Herren Verfasser werden sich später zu ähnlichem Zwecke der „Porcellan-Schaluppe" bedienen.

„Es ist zweckmässig, die Röhre mit einer kleinen „Woulf'schen Flasche zu verbinden, um so einen **Vorhof** „an indifferentem Gas zu schaffen."

Wenn die Woulf'sche Flasche auf der entgegengesetzten Seite angebracht wäre, so würde damit folgerecht ein „Hinterhof" an indifferentem Gas geschaffen sein! — Ich glaube

nicht zu irren, wenn ich die Vermuthung ausspreche, dass die pikante Bezeichnung „Vorhof“ nichts anderes bedeuten soll als „Behälter“.

S. 1441: „Wie im Schwefel- so hinterblieb auch im „Quecksilberdampfbade durchaus reines Cadmium. Das im „Diphenylaminbade rückständige Metall enthielt ... nur 0,35 „pCt. Quecksilber“ — ... „Im Luftbade bei 250—270° wur„den nach 75 Std. noch 3,5 pCt. Quecksilber gefunden.“ — Es ist incorrect zu sagen: „im Luftbade wurden gefunden“ statt: „In der im Luftbade 75 Stunden auf 250—270° erhitzt gewesenen Legirung wurden noch 3,5 pCt. Quecksilber gefunden.“

„Im Quecksilberdampfbade ist das Cadmium nahezu **un„flüchtig.**“ — Unflüchtig findet sich in keinem Wörterbuch, eben so wenig, wie: „sich verunnüchtern“ statt „sich betrinken“.

„Auch im Siedekölbchen mit überschüssigem Quecksilber „verdampfen kaum mehr als Spuren von Cadmium (**Nitrat„wandlung**; Ausglühen; zurück sehr geringe Mengen von „Cadmiumoxyd)“ — Ist ganz unverständlich; Nitratwandlung kein Wort!

S. 1442: „Wir haben das Erhitzen der Amalgame für „gewöhnlich in einem Strom von sorgfältig gereinigtem Was„serstoff, indessen andere Male auch in einem Strom von „**solchem** Stickstoff vornehmen lassen, um nämlich zu er„fahren etc.“ — Was heisst: Solcher Stickstoff?

S. 1443: „Der Natriumgehalt einiger Amalgame wurde „a) austitrirt, zu dem b) aus dem Volumen des entwickelten „Wasserstoffs abgeleitet und zwar mit a) approximativ con„form befunden, nämlich:

a) 5,2 19,0 etc. etc.
b) 5,0 19,1 etc. etc.

Diese Sprechweise ist ganz unverständlich, der Sinn nicht einmal zu errathen!

„Die Reaction wurde zunächst **dem Wasser überlassen**, „später durch zugefügte verdünnte Schwefelsäure, sowie Er-

„wärmen **complet** gemacht; alles Weitere entsprach den „**Modalitäten** bei der Stickstoffbestimmung aus dem Volumen“ — Ist ebenfalls durchaus unverständlich!

S. 1444: „Daher ist die Zersetzung bezüglich Analyse „solcher Amalgame zweckmässig, unter Anwendung zunächst „von Weingeist, und erst später von Wasser sowie Säure, aus„zuführen.“ — Die Verfasser haben vielleicht sagen wollen: „Daher ist es zweckmässig, die Zersetzung solcher Amalgame durch Alkohol einzuleiten, und später durch Wasser und Säure zu vollenden.

S. 1445: „Um einen Schmelzpunkt zu finden[1]), wurde „das resp. Amalgam (halberbsen- bis erbsengrosse Stücke) „in einem verticalen beiderseitig (das heisst wohl: an beiden Enden, H. K.) offnen Röhrchen auf einer **Strictur** „ruhend und von Paraffin umspült, bis zum Abtropfen er„hitzt. Daneben war „die Thermometerkugel“. — Unverständlicher kann man, meine ich, einen Versuch nicht beschreiben. Was die Verfasser unter Strictur verstanden wissen wollen, ist nicht zu errathen!

„Das **probirte** Amalgam muss ... möglichst blank sein.“ — Nicht das probirte (geprüfte) Amalgam, sondern das zu prüfende, zu untersuchende Amalgam!

„Die **Amalgambreccien** verlieren ihren scharfen Rand.“

„Auch die Art des Erhitzens, ob gemach oder aber „**brüsk**, kann ... influiren, weshalb die nachfolgende Zusam„menstellung keineswegs **unvariable** Werthe, sondern nur im „Ganzen und Grossen geltende Befunde mittheilen soll.“

Das Wort „unvariabel“ steht nicht im Wörterbuch. — „Die nachfolgende Zusammenstellung ... soll mittheilen“, hat keinen Sinn.

S. 1446: „Aehnliche Verhältnisse bieten auch das Ka„lium und das Quecksilber. Ihr **Reactionsprodukt** war bei

---

[1]) Um einen Menschen zu finden, zündete Diogenes bei Tag seine Laterne an; um einen Schmelzpunkt zu finden, verfahren die Herren Merz und Weith so, dass sie ein Amalgam in offenen Röhren auf einer Strictur ruhend, von Paraffin umspült, zum Abtropfen erhitzen!

„200—210° nach Einführung von circa 9 pCt. Kalium voll-
„ständig compact und hart, kam jedoch **auf weitere 6 pCt.**
„**hin** wieder ganz in Fluss.“

Der Sinn dieses Satzes kann errathen werden, wenn man darüber Gewissheit hat, was unter Reactionsprodukt von Kalium und Quecksilber zu verstehen ist; etwa das Produkt der Vereinigung beider Metalle? — Eben so sonderbar ist folgender Satz:

„Wird übrigens das wieder geschmolzene, nun hochpro-
„centige **ob** Kalium- **ob** Natriumamalgam mit Quecksilber
„(Menge leicht zu ersehen) (? H. K.) von derselben Tempe-
„ratur versetzt etc.“

„Eine Uebersicht der **geschilderten Resultate** zeigt etc.“ — Man schildert, d. h. beschreibt den Verlauf von Versuchen, aber man schildert nicht Resultate!

„Beachtet man übrigens die grosse Veränderlichkeit der
„Amalgame ..., so hat wohl am meisten für sich zu suppo-
„niren, dass wenigstens sehr viele Amalgame zwar nur mo-
„leculare Verbindungen, aber nach festen Verhältnissen sein
„mögen.“ — Welch' Deutsch!

„Am stärksten **prononcirt** ist der **Chemismus** für die
„Amalgame des Kaliums und Natriums. Sie verlieren ihr
„Quecksilber sogar bei der Siedetemperatur des Schwefels
„so wie in einem Gasstrome, das sind Umstände, wo blosse
„Gemenge sehr rasch entmengt sein sollten, doch nur äus-
„serst langsam. Auch sprechen für das Vorhandensein wirk-
„licher chemischer Verbindungen die überraschenden Schmelz-
„punktsverhältnisse.“

Das Lesen dieser Sätze und das Bemühen, den Sinn derselben zu erfassen, erzeugt Kopfschmerzen!

Nachschrift. — Auch die Chemiker-Zeitung spricht sich in der eben erschienenen No. 30, S. 545 sehr abfällig über das „halsbrecherische Deutsch“ aus, in welchem jene Abhandlung geschrieben sei. H. K.

Ein neues Verfahren der elektrolytischen Bestimmung des Zinks;

von

H. Reinhardt und Dr. R. Ihle.

Schon seit einer Reihe von Jahren findet der galvanische Strom zur quantitativen Bestimmung von Kupfer, Blei, Kobalt, Nickel und Mangan mehrfach Anwendung. Die Bestimmungsmethoden für diese Metalle sind sehr einfach und ihre Abscheidung erfolgt theils aus saurer, theils aus ammoniakalischer Lösung vollständig. Viel schwieriger gestalten sich indessen die Verhältnisse bei der elektrischen Fällung des Zinks, und in der That ist hierfür bereits eine ganze Reihe von Methoden veröffentlicht worden, von denen aber bisher keine, mangelhafter Genauigkeit oder zu grosser Umständlichkeit wegen, allgemeine Anwendung gefunden hat.

Die ersten Mittheilungen hierüber verdanken wir Luckow.[1]) Derselbe giebt an, dass das Zink aus neutraler, mit essigsaurem (oder wein- oder citronensaurem) Natron versetzten Lösung vollständig gefällt werde; jedoch fehlen Belege, sowie nähere Angaben über die Ausführung seiner Versuche. Sodann berichtet Wrightson[2]), dass Zink überhaupt nicht aus mineralsaurer, wohl aber aus ammoniakalischer Lösung gefällt werde.

Parodi und Mascazzini[3]) lehnen sich an Luckow's Angaben an. Sie fällen das Zink aus einer mit überschüssigem Ammoniumacetat versetzten Zinksulfatlösung. Die Abscheidung soll in einer zur Wägung geeigneten Form erfolgen und die Resultate eine genügende Uebereinstimmung mit anderen analytischen Methoden zeigen. — Ferner theilt Riche[4]) mit, dass das Zink sich aus einer, mit einigen

---

[1]) Dingler's polytechn. Journ. (1865) 177 u. 178. — Zeitschr. anal. Chemie 19, 16.

[2]) Das. 15, 303.

[3]) Das. 16, 469; und Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1098.

[4]) Ann. chim. phys. 13, 533.

Tropfen Schwefelsäure angesäuerten Lösung bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses an Ammoniumsulfat abscheiden lasse.

Endlich geben Beilstein und Jawein[1]) an, dass die Abscheidung des Zinks gelingt, wenn man die salpeter- oder schwefelsaure Lösung des Zinks mit Natron bis zur Entstehung eines Niederschlages und dann mit so viel Cyankalium versetzt, bis eine klare Lösung erfolgt.

Nach allen diesen Methoden wurden zunächst Zinkbestimmungen ausgeführt. Als Stromquelle standen uns zehn Meidinger'sche Elemente[2]) zu Gebote; die Platinelektroden hatten die bekannte, von der Mansfeld'schen Gewerkschaft empfohlene Form.[3]) Als Anode diente ein starker, spiralförmig gewundener Platindraht, über welchem als Kathode ein Conus von Platinblech, durch einen geeigneten Halter befestigt, schwebte. Der Zwischenraum zwischen beiden Elektroden betrug etwa 5 Mm., die Oberfläche der Kathode 160 □ Cm. Um die Entstehung der eigenthümlichen Flecken zu vermeiden, welche das elektrisch abgeschiedene Zink auf dem blanken Platin hervorruft, wurde die negative Elektrode zuvor verkupfert (ca. 5 Grm. Cu). — Zur Wiederauflösung des Zinks empfiehlt sich am besten eine ziemlich verdünnte kalte Salpetersäure.[4]) Das Zink löst sich darin schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch auf, während die Kupferschicht nur wenig angegriffen wird und mit völlig blanker Oberfläche wieder erscheint[5]), so dass man die Elektrode nach dem Waschen und Trocknen gleich wieder benutzen kann. Ist der Kupferüberzug nicht vollkommen blank, so erscheint das Zink mit zahlreichen schwarzen, lose anhaftenden Körnchen bedeckt, welche beim Abwaschen leicht herabfallen und Verluste bewirken. Das Ende der Fällung erkennt

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 446.

[2]) Zeitschr. anal. Chem. 8, 31.

[3]) Das. 11, 1 u. f.

[4]) Salzsäure ist nicht zu empfehlen, weil man zum Sieden erhitzen muss und das Kupfer nur schwierig blank wird.

[5]) Die Abnahme der Elektrode betrug für einen Versuch durchschnittlich 0,01 Grm.

man in der Weise, dass man den Conus etwas weiter in die Flüssigkeit eintaucht. Die geringste, noch gelöste Zinkmenge offenbart sich dann alsbald als heller Anflug auf dem röthlichen Kupferbeschlag. Aus diesem Grunde wurde die Verkupferung der Versilberung vorgezogen, obwohl sich das Kupfer, namentlich bei Fällungen aus essigsauren Lösungen, im Verlaufe des Versuchs oft oberflächlich oxydirte.

Nach Beendigung des Versuchs wird die Elektrode zuerst in heissem, dann mehrmals in kaltem, luftfreien Wasser, hierauf in Alkohol und schliesslich in reinem, säurefreien Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Trocknen bei höherer Temperatur im Luftbade ist der leichten Oxydirbarkeit des Zinks wegen zu vermeiden, wie Versuche dargethan haben.

Zu den Versuchen wurden Lösungen von chemisch reinem $ZnSO_4 + 7\,aq$ benutzt (ca. 20 Grm. im Liter) und der Gehalt an Zink gewichtsanalytisch bestimmt. Die als Zusätze erforderlichen Lösungen von essigsaurem Ammon, essigsaurem Natron und schwefelsaurem Ammon enthielten 200 Grm. im Liter.

Die Resultate der angestellten Versuche sind nun folgende:

Aus allen Lösungen, welche freies Ammon oder Ammonsalze enthalten, scheidet sich das Zink nicht in compacter Form ab. Zeigt zwar auch der erste dünne Beschlag die helle Zinkfarbe, so wird er doch in dem Maasse, als er zunimmt, grau und schwammig, resp. pulverig, was eine genaue Bestimmung unmöglich macht. Das aus ammoniakalischer Lösung sich schwammig abscheidende Zink stellt dann gewöhnlich bald eine leitende Verbindung zwischen beiden Elektroden her. Wendet man die Lösung von essigsaurem Ammon als Zusatz an, so überzieht sich die Kupferschicht bald mit einem Anflug von essigsaurem Kupferoxydammoniak, wodurch die Bestimmung des Zinks sehr unsicher wird.

Bessere Resultate erhält man nach der Luckow'schen Methode. Es empfiehlt sich, die mit essigsaurem Natron versetzte Zinklösung vor der Elektrolyse zum Sieden zu erhitzen und zur Vermehrung der Leitungsfähigkeit einen

Ueberschuss von essigsaurem Natron anzuwenden; im anderen Falle scheidet sich, besonders aus ganz neutraler Lösung, das Zink gern pulverig ab. Ein Zusatz von 1—2 Ccm. verdünnter Essigsäure verhindert diesen Uebelstand, verlangsamt aber die Ausfällung erheblich und macht das Abhebern der ursprünglichen Lösung und der ersten Waschwasser erforderlich. Das auf diese Weise erhaltene Zink ist mattgrau, fest haftend und lässt sich, ohne Verluste zu erleiden, abwaschen.

Die nachstehende Uebersicht illustrirt die Resultate zweier nach diesem Verfahren ausgeführter Analysen:

No.	Stromstärke Ccm. Knallgas.	Zinklösg.	Zusätze.	Verdünnung.	Gewichtsanalyse.	Elektrolyse.	Differenz.
	pro Stde.	Ccm.		Ccm.			
1	128	20	20 Ccm. AcONa 1 Ccm. verd. AcOH	zu 100	0,0906	0,0902	—0,0004
2	130	50	50 Ccm. AcONa 2 Ccm. verd. AcOH	„ 200	0,2303	0,2290	—0,0013

Die Bestimmungen nach der Methode von Beilstein und Jawein gelingen recht gut. Allein der Umstand, dass 1) ein Strom von mindestens 4 Bunsen'schen Elementen erforderlich ist, da bei Anwendung schwächerer Ströme das Zink langsam und unvollständig ausfällt, 2) dass die positive Elektrode merklich abnimmt, und dass 3) das Arbeiten mit Cyankalium unangenehm ist, machen dieses Verfahren weniger zur allgemeinen Anwendung geeignet. Geringe Zinkmengen werden übrigens bei Gegenwart überschüssiger Kalilauge auch ohne Zusatz von Cyankalium vollständig gefällt. In 40 Ccm. Zinklösung = 0,1812 Grm. Zn wurde bei einer Stromstärke = 1074 Ccm. das Zink bestimmt. Nach Angabe der Verfasser beträgt die Fällung pro Stunde ca. 0.1 Grm. Zn. Es wurden nach drei Stunden indessen nur 0,1808, also 0,0004 Grm. zu wenig, erhalten; die positive Elektrode hatte dabei um 0,0012 Grm. abgenommen.

Nachdem uns die angestellten Versuche die Uebelstände der bekannten Bestimmungsmethoden des Zinks auf elektrolytischem Wege dargethan, uns zugleich aber auch gezeigt hatten, welchen Werth, vor allem für die Technik, ein von den erwähnten Mangelhaftigkeiten freies Verfahren der elektrolytischen Abscheidung des Zinks habe, so untersuchten wir das Verhalten anderer Zinksalze gegen den galvanischen Strom, und in der That ist es uns gelungen, das Zink aus oxalsaurer Lösung vollständig, selbst durch einen schwachen Strom, in einer zur Wägung geeigneten Form als compacten Ueberzug niederzuschlagen. Da die Anwesenheit solcher Säuren, welche durch den elektrischen Strom primär zwar zerlegt, durch secundäre Processe aber regenerirt werden, z. B. H_2SO_4 etc., die Abscheidung des Zinks zweifellos erschweren oder ganz unmöglich machen, so vermutheten wir, dass die Fällung glatt von Statten gehen müsse, wenn man das Zinksalz einer Säure wähle, welche durch den Strom leicht so zersetzt wird, dass sie durch secundäre Wirkung nicht wieder zurückgebildet werden kann. Hierzu schien die Oxalsäure, welche bekanntlich durch den elektrischen Strom geradeauf in Kohlensäure und Wasserstoff zerfällt, ganz vortrefflich geeignet zu sein. Da aber das oxalsaure Zink seiner Unlöslichkeit in Wasser wegen nicht anzuwenden war, so wurden Versuche mit dem löslichen Kalidoppelsalz angestellt.

Man versetzt zu dem Zwecke die möglichst neutrale Zinksulfat- oder Chloridlösung mit überschüssigem neutralen oxalsauren Kali[1]), bis sich der zuerst entstandene Niederschlag von oxalsaurem Zink wieder gelöst hat. Schon eine Stromstärke von 90 Ccm. Knallgas pro Stunde genügt, um eine vollständige Fällung zu bewirken. Das oxalsaure Zink zerfällt hierbei geradeauf in Zn und $2CO_2$, das oxalsaure Kali in $2CO_2$ und K_2; letzteres wirkt secundär auf Wasser ein, so dass während des Versuchs am (—) Pol reichliche H-Entwickelung stattfindet; das gleichzeitig entstandene freie

[1]) Wendet man oxalsaures Ammon an, so wird das Zink grau und unten am Rande der Elektrode etwas pulverig.

Alkali dagegen wird durch die am (+) Pol sich entwickelnde CO_2 in doppeltkohlensaures Kali umgewandelt.

$$ZnC_2O_4 + K_2C_2O_4 = \underbrace{[Zn + 2\,KOH + H_2]}_{\text{am } (-)\text{ Pol}} + \underbrace{\underline{4}\,CO_2}_{\text{am } (+)\text{ Pol}}$$

$$2\,KOH + \underline{2}\,CO_2 = 2\,CO\begin{cases}OH\\OK\end{cases}$$

So lange also noch ZnC_2O_4 zersetzt wird, bemerkt man an der positiven Elektrode ziemliche Gasentwickelung, sobald dieselbe aber nachlässt und nur noch vereinzelte Gasbläschen entweichen, so ist das oxalsaure Zink zersetzt und die Fällung nahezu beendet. Man prüft alsdann auf die bekannte Weise, ob die Fällung vollständig ist oder nicht.

Die Gegenwart freier Oxalsäure oder einer anderen Säure bei genügendem Zusatz von oxalsaurem Kali ist nicht hinderlich; allein es ist doch vortheilhafter, saure Lösungen zuerst möglichst zu neutralisiren, da die Fällung aus neutraler Lösung viel rascher erfolgt.

Die Gegenwart von Salpetersäure, in freiem oder gebundenem Zustande, ist dagegen zu vermeiden, da dieselbe zur Bildung von Ammonsalzen Veranlassung giebt, welche die compacte Abscheidung des Zinks verhindern. — Da ferner das sich bildende doppeltkohlensaure Kali dem Strom einen sehr grossen Widerstand darbietet, so empfiehlt es sich, durch einen Zusatz von reinem, neutralen schwefelsauren Kali die Leitungsfähigkeit der Lösung zu erhöhen.

Das nach diesem Verfahren niedergeschlagene Zink ist bläulichweiss und haftet sehr fest auf der Elektrode. Man kann dieselbe ohne Weiteres herausnehmen, waschen und trocknen.

Die erhaltenen Resultate sind in der auf folgender Seite stehenden Tabelle zusammengestellt. Die Lösung von oxalsaurem Kali enthielt 166 Grm. im Liter (1 : 6), die des schwefelsauren Kali 250 Grm. im Liter; ausserdem wurde eine bei 15° gesättigte Lösung von Oxalsäure benutzt. Die Stromstärke ist in Cubikcentimetern Knallgas pro Stunde angegeben.

Nachdem in dieser Weise die Genauigkeit der Methode

Tabelle der Versuche.

No.	Ccm. Zink-lösg.	Zusätze Ccm. OK_2	Zusätze Ccm. K_2SO_4	Stromstärke.	Zinkgehalt gew.-anal.	Zinkgehalt elektrolyt.	Differenz.	Bemerkungen.
1	20	40	—	120	0,0906	0,0908	+ 0,0002	Wurde zu 100 Ccm. verdünnt; der Versuch dauerte ziemlich lange, bis die Fällung vollständig war (über 5 Stunden).
2	20	50	—	126	0,0906	0,0907	+ 0,0001	Desgl. Verdünnung zu 200 Ccm.
3	20	40	25 Ccm. freie Oxalsäure	—	0,0906	0,0907	+ 0,0001	Vor dem Zusatze der freien Oxalsäure wurde zu ca. 100 Ccm. verdünnt. Der entstehende Niederschlag von saurem Kalisalz löste sich allmählich wieder auf. Die Ausfällung des Zinks erfolgte ziemlich langsam. Der Zinkbeschlag war, wie immer, bläulich-weiss, mattglänzend und fest haftend.
4	20	40	25 Ccm. freie Oxalsäure	—	0,0906	0,0907	+ 0,0001	
5	40	50	5 Ccm. verdünnte H_2SO_4	130	0,1812	0,1814	+ 0,0002	Verdünnung zu ca. 150 Ccm.
6	40	50	100	109	0,1812	0,1814	+ 0,0002	Nach 5 Stunden unterbrochen.
7	40	50	100	114	0,1812	0,1811	− 0,0001	Desgl.
8	40	50	100	218	0,1812	0,1810	− 0,0002	Nach 3 Stunden unterbrochen.
9	50	50	100	198	0,2303	0,2315	+ 0,0012	Wurde in warmer Luft getrocknet. Nach 3maligem Waschen und Trocknen im Luftbad betrug die Gesammtzunahme der Elektrode 0,0027 Grm.
10	50	50	100	111	0,2303	0,2303	+ 0,0000	Desgl. Die Gesammtzunahme bei 3 Waschungen betrug 0,0042 Grm.
11	50	50	100	130	0,2303	0,2313	+ 0,0010	Im Luftbad getrocknet.
12	50	50	100	120	0,2303	0,2309	+ 0,0006	Desgleichen.
13	50	50	100	—	0,2303	0,2305	+ 0,0002	Im Exsiccator getrocknet. Nach dem 2. Waschen und Trocknen fand keine Zunahme der Elektrode statt, nach dem 3. nur 0,0010 Grm. mehr.
14	50	50	100	—	0,2329	0,2330	+ 0,0001	Im Exsiccator getrocknet.
15	50	50	100	127	0,2329	0,2332	+ 0,0003	Desgleichen.

Die Versuche No. 1—8 und 15 wurden von Reinhardt, die Versuche No. 9—14 von Ihle angestellt.

bestimmt war, wurden noch verschiedene Zinkbestimmungen in Legirungen und Erzen vorgenommen.

1) 1,1667 Grm. käufliches arsenfreies Zink in Stangenform wurden in möglichst wenig verdünnter H_2SO_4 gelöst, wobei sich etwas Kohle abschied. Hierauf wurde mit KOH neutralisirt, 50 Ccm. $\overline{O}K_2$-Lösung und 100 Ccm. K_2SO_4-Lösung zugesetzt und bei einer Stromstärke = 123 elektrolysirt. Man erhielt: 1,1614 Grm. Zn = 99,55 % Zn.

2) 2,1867 Grm. Messing (enthaltend Sn, Cu, Pb, Zn) wurden in HNO_3 gelöst und das abgeschiedene SnO_2 gewichtsanalytisch bestimmt. Es ergab 0,04 % Sn. In dem Filtrat wurden zunächst Cu und Pb elektrolytisch bestimmt und gefunden:

a) 0,85 % Pb und 64,60 % Cu,
b) 0,85 „ Pb „ 64,62 „ „

Die vom Cu und Pb abgeheberte Lösung wurde mit H_2SO_4 eingedampft, um die HNO_3 zu verjagen, alsdann mit KOH neutralisirt und die etwa 100 Ccm. betragende Lösung mit 50 Ccm. $\overline{O}K_2$- und 100 Ccm. K_2SO_4-Lösung versetzt. Die Elektrolyse ergab: 34,50 % Zn.

Facit.

	I.	II.	
Sn	0,04	0,04	gewichtsanalyt. best.
Pb	0,85	0,85	elektrolyt. bestimmt. (I u. II)
Cu	64,60	64,62	
Zn	—	34,50	

3) Das Resultat für ein anderes Messing war folgendes:

	Gewichtsanalyse.	Elektrolyse.	
Sn:	8,26 %	8,30 %	durch Gewichtsanal. best.
Pb:	13,66 „	13,70 „	elektrolytisch.
Cu:	69,69 „	69,74 „	
Zn:	8,30 „	8,38 „	

4) Eine sardinische Zinkblende, welche ausser Gangart, Schwefel und Zink nur noch geringe Spuren von Fe enthielt, ergab nach dem Lösen in HNO_3, Eindampfen mit etwas H_2SO_4 u. s. w. 0,8130 Grm. Zn, für 1,2183 Grm. Blende sonach 66,73 % Zn. Die Gangart betrug 0,4 %.

5) 0,9322 Grm. Freiberger Zinkblende wurden in Königswasser gelöst. Aus der stark verdünnten Lösung wurden

durch H_2S alle Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe ausgefällt. Die nur noch Zn, Fe und Mn enthaltende Lösung wurde auf dem Wasserbade mit Schwefelsäure eingedampft, mit Bromwasser oxydirt und das Zink (zugleich auch die geringe Menge Mn) nach Classen's Methode[1]) als Oxalat gefällt. Das Zinkoxalat wurde zuerst mit einer Waschflüssigkeit aus gleichen Theilen Eisessig, Alkohol und Wasser bis zur Entfernung der anhaftenden Kaliumoxalat-Lösung und hierauf mit reinem Wasser so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser nicht mehr sauer reagirte. Das auf diese Weise gereinigte oxalsaure Zink wurde nun durch Digeriren mit einem Ueberschuss von erwärmter Kaliumoxalat-Lösung (1:3) wieder gelöst und diese Lösung elektrolysirt.[2]) Es wurden erhalten:

0,4815 Grm. Zn = 51,65 % Zn.

Die Gewichtsanalyse ergab für:

0,9717 Grm. Blende 0,7165 Grm. ZnS = 0,50147835 Grm. Zn = 51,61 % Zn.

6) 2,1708 Grm. Kieselzinkerz ergaben, auf dieselbe Weise behandelt: 1,0550 Grm. Zn, entsprechend 48,60 % Zn.

Die Gewichtsanalyse hatte 48,8 % Zn ergeben.

Im Vorhergehenden ist gezeigt worden, dass sich die elektrolytische Methode zur quantitativen Bestimmnng des Zinks, sowohl in Legirungen, als auch in Erzen, ganz vortrefflich eignet, wenn man vor der Elektrolyse das Zink in das oxalsaure Alkalidoppelsalz überführt, was auch bei complicirteren Analysen sich mit Hülfe der Classen'schen Methode ohne besondere Schwierigkeiten ausführen lässt.[3])

Darmstadt, Anfang Juni 1881.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1879, 18, 189.

[2]) Das ebenfalls in Lösung gegangene Mn scheidet sich bei der Elektrolyse als wasserhaltiges Superoxyd ab; es beeinträchtigt die Abscheidung des Zinks nicht.

[3]) Der Druck vorstehender Abhandlung war beendet, als die Mittheilung Classen's über den gleichen Gegenstand in den Berliner Berichten (Bd. 14, S. 1625) erschien. D. Red.

Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg;

von

H. Ritthausen.

I. Ueber Vicin und eine zweite stickstoffreiche Substanz der Wickensamen, Convicin.

In diesem Journ. (N. F. Bd. 2, S. 336—337 und 7, S. 374—375) habe ich bereits einige kurze Mittheilungen über eine stickstoffreiche, Vicin benannte Substanz der Wickensamen[1]) gemacht, Gewinnung, Zusammensetzung, Krystallform und Verhalten zu einigen Reagentien angegeben, hiernach in den Berichten der chemischen Gesellschaft zu Berlin (1876) Bd. 9, S. 301—304 eine Zersetzung desselben durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure bei kurzem Erhitzen, wobei die schwer lösliche Verbindung eines sehr stickstoffreichen Körpers mit Schwefelsäure abgeschieden wird, im Allgemeinen beschrieben. Da die Fortsetzung der Studien über dieses Vicin und seine Zersetzungsprodukte bei Einwirkung verdünnter Säuren schon vor Jahren vorläufig abgebrochen werden musste und noch nicht wieder aufgenommen werden konnte, so will ich im Nachfolgenden die bisher erlangten Resultate der Untersuchung etwas ausführlich mittheilen.

Bei Darstellung grösserer Mengen Substanz wurde noch ein zweiter stickstoffreicher, von dem Vicin gänzlich verschiedener Körper, den ich Convicin nennen will, und über welchen ich bisher noch nichts veröffentlichte, in kleiner Menge erhalten.

A. Vicin.

1) Darstellung und Gewinnung.

Zuerst gewann ich das Vicin aus in Griechenland erbautem Samen von Vicia sativa, die ich zufolge einer starken

---

[1]) S. auch Ritthausen, die Eiweisskörper der Getreidearten etc. (Bonn, bei Max Cohen u. Sohn), S. 168—169.

Blausäureentwickelung nach dem Befeuchten ihres Pulvers mit Wasser auf einen Gehalt an Amygdalin untersuchte[1]); später wandte ich nur einheimische (in Bonn und in Königsberg angekaufte) Wickensorten an und fand in allen Vicin, so dass wohl angenommen werden kann, es sei in Wickensamen allgemein verbreitet und ein stets vorkommender Bestandtheil derselben.

Zu seiner Darstellung wurden anfänglich ziemlich fein gepulverte Samen mit 85proc. Spiritus wiederholt ausgekocht, die weingeistigen Lösungen bis anf ca. $^1/_8$ des Volumens abdestillirt, die Destillationsrückstände mit grösseren Mengen Aether (zur Entfernung des Fettes) mehrfach ausgeschüttelt und dann der Ruhe überlassen, wobei denn ein grosser Theil Vicin auskrystallisirte; die von der krystallinischen Ausscheidung abfiltrirte bräunliche Mutterlauge enthält jedoch noch erhebliche Mengen davon, und sind diese daraus nur durch Fällung mit Quecksilberoxyd (durch Zusatz von $HgCl_2$ und KHO) als Quecksilberverbindung, Zersetzen dieser mit Schwefelwasserstoff etc. zu gewinnen.

Da Vicin in schwefel- oder salzsäurehaltigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sich leicht auflöst, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden, durch Kalk- oder Baryt-Wasser auch in der Wärme nicht zersetzt oder verändert wird, so wandte ich weiterhin die folgenden, allerdings umständlicheren, jedoch ausgiebigeren Darstellungsmethoden an:

1 Kilo Wickenpulver wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser (20 Grm. SO_4H_2 pr. Lit.) zu dünnem Brei gemischt, welcher dann bei gewöhnlicher Temperatur etwa 12 Stdn. unter wiederholtem Durchrühren stehen blieb; die hiernach obenauf stehende klare Flüssigkeit wurde mittelst Heber abgezogen, der rückständige Brei gepresst, die Gesammtlösung mit CaH_2O_2 bis zur alkalischen Reaction versetzt, Gyps abfiltrirt, das Filtrat eingedampft bis zu geringem Rückstande, und dieser mit 85proc. Weingeist ausgekocht. Aus der al-

[1]) Dies. Journ. [2] 2, 334—336.

koholischen Lösung erhielt ich 2,369 Grm. fast ganz reines Vicin oder 0,237 pCt.

Bei der Verarbeitung von ca. 80 Kilo Wickenschrot mischte ich dieses in Portionen von etwa 10 Kilo mit Salzsäurewasser, sättigte die ganze Masse schon nach 3—4 Stunden mit Kalkmilch (wovon ich noch einen Ueberschuss gab), decantirte in bedeckten Steingefässen, hob dann die überstehende, ziemlich klare Lösung mit dem Heber ab, presste den Rückstand, filtrirte sämmtliche Lösungen und fällte sie hiernach mit Quecksilberchloridlösung und Kalkmilch, so lange noch ein weisser, flockiger Niederschlag entstand. Dieser wurde, nachdem er sich abgesetzt hatte, filtrirt und ausgewaschen, dann unter Wasser und unter Zusatz von BaH_2O_2 bis zur Siedehitze erwärmt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung heiss filtrirt, und nach Abscheidung des Baryts durch Einleiten von Kohlensäure verdampft. Aus derselben schieden sich während der Verdampfung grosse Mengen Proteïnsubstanz, welche durch das entstandene $CaCl_2$ und überschüssige CaH_2O_2 gelöst und durch HgO mit gefällt worden waren, als flockiges Gerinnsel ab und mussten von Zeit zu Zeit entfernt werden; aus dem bis zu geringem Volumen concentrirten Rückstande krystallisirte beim Erkalten Vicin in reichlicher Menge aus; die Mutterlauge hiervon gab bei weiterer Concentration noch geringe Mengen, enthielt zuletzt aber nur das in glänzenden Blättchen auskrystallisirende Convicin.

Um das Vicin möglichst rein zu erhalten, muss es aus kochendem Weingeist von 80—85 %, worin es sich in beträchtlicher Menge löst, oder in kochendem Wasser unter Entfärbung mit reiner Knochenkohle, wiederholt umkrystallisirt werden; es krystallisirt daraus beim Erkalten in voluminösen, fächerartigen Büscheln, deren zwei oder mehrere an den spitzen Enden zusammenhängen, völlig weisser feiner Nadeln.

Die Ausbeute von 80 Kilo betrug ca. 240 Grm. fast reines Vicin, 3 Grm. pr. Kilo oder 0,3 pCt.; von 5 Kilo 17,798 Grm. oder 0,355 pCt.

2) Zusammensetzung.

Ich fand für die zuerst in kleiner Menge erhaltenen Präparate die Zusammensetzung[1]):

	1.	2.	Berechn. nach der Formel $C_8H_{16}N_3O_6$.
C	39,03	38,31	38,4
H	6,34	7,09	6,4
N	16,89	17,02	16,8
O	37,74	37,58	38,4

und berechnete daraus die empirische Formel $C_8H_{16}N_3O_6$. Da diese Formel mit der Zersetzungsweise durch kochende verdünnte Schwefelsäure, resp. mit dem dabei sich bildenden sehr stickstoffreichen Produkt, gar nicht in Einklang zu bringen ist, überdies auch die beiden älteren Analysen einzelne erhebliche Differenzen zeigen, sah ich mich veranlasst, neue Analysen mit völlig reinen Substanzen anzustellen, und geben diese auch wesentlich andere Resultate, welche zu einer anderen Formel führen.

Zunächst wurden die älteren und die später dargestellten Präparate wiederholt aus 85proc. Weingeist umkrystallisirt, bis die Krystallnadeln unter dem Mikroskop völlig homogen, völlig klar und durchsichtig erschienen (1. aus dem älteren, 2. aus den späteren Präparaten erhalten); ferner krystallisirte bei mehreren Darstellungen der Zersetzungsprodukte durch Erhitzen mit Schwefelsäure aus der Mutterlauge, nachdem sie mit CO_3Na_2 neutralisirt und Na_2SO_4 durch Weingeist grösstentheils ausgefällt war, nach geeigneter Concentration ein Theil Vicin in schönen Krystallnadelbüscheln unverändert wieder aus (Analyse 3 und 4). Die Resultate der Analysen dieser Präparate sind:

1) 0,2755 Grm. Subst. gaben 0,3863 Grm. CO_2 und 0,1431 Grm. H_2O.
2) 0,2692 „ „ „ 0,3808 „ „ „ 0,1384 „ „
3) 0,2296 „ „ „ 0,3221 „ „ „ 0,1209 „ „
4) 0,2518 „ „ „ 0,3538 „ „ „ 0,1293 „ „

---

[1]) A. a. O.

N-Bestimmungen:

1)	0,2152	Grm.	gaben	(bei	Verbrenn.	mit	Natronkalk)	0,03766	Grm. N
2)	0,2486	„	„	„	„	„	„	0,0434	„ „
3)	0,2451	„	„	„	„	„	„	0,0427	„ „
4)	0,2465	„	„	„	„	„	„	0,04326	„ „

und ergiebt hieraus die Berechnung:

	1.	2.	3.	4.	Mittel.
C	38,24	38,57	38,26	38,32	38,35
H	5,77	5,71	5,85	5,70	5,76
N	17,50	17,45	17,42	17,51	17,47
O	—	—	—	—	38,42

Zu dieser, durch sehr gut unter einander stimmende Analysen verschiedener Präparate wohl begründeten Zusammensetzung passt die früher berechnete Formel, $C_8H_{16}N_3O_6$, welche 16,8 % N und 6,4 % H verlangt, gar nicht; es berechnet sich daraus vielmehr die Formel:

$$C_{28}H_{51}N_{11}O_{21},$$

welche ziemlich genau der gefundenen Zusammensetzung entspricht und besser mit den Zersetzungsprodukten übereinstimmt:

	Gefunden.	Berechnet.
C	38,35	38,31
H	5,76	5,81
N	17,47	17,55
O	38,42	38,33

Leider geben die darstellbaren Verbindungen mit Säuren keinen brauchbaren Anhalt zur Beurtheilung der Richtigkeit dieser empirischen Formel.

3) Eigenschaften und Reactionen.

Die Krystallisation in den schon oben erwähnten Nadelbüscheln ist sehr charakteristisch; eine nähere Bestimmung der Krystallform der Nadeln war wegen ihrer Feinheit nicht ausführbar; aus wässrigen, wie aus alkoholischen Lösungen krystallisirt es in der gleichen Weise.

Was die Löslichkeit in Wasser von gewöhnlicher Temperatur anlangt, so fand ich 1 Thl. Vicin löslich in 108 Thln. Wasser von 22,5°.

28,225 Grm. Lösung von reinem Vicin (Mutterlauge der

auskrystallisirten Substanz) von 22,5° gaben 0,2615 Grm. trocknen Rückstandes, woraus sich das Verhältniss 1:108 ergiebt.

Die Löslichkeit in kaltem und kochendem Weingeist von 85 % habe ich nicht bestimmt, doch ist es in der Kälte nur sehr wenig löslich; absoluter Alkohol löst es auch bei Siedehitze nicht auf, oder in nur sehr geringer Menge.

Bei 100° erleidet das Vicin keinen Gewichtsverlust, jedoch schon bei 120° nimmt das Gewicht langsam ab, rascher bei 160°, färbt sich bei dieser Temperatur aber gelblich; bei 180° fand ich die Substanz geschmolzen und zufolge der gelbbraunen Farbe zersetzt.

0,7162 Grm. verloren bei 7stündigem Trocknen bei 120° 0,0143, hierauf langsam bis 160° erhitzt wieder 0,0125, von da an bis 180° 0,025; der Gesammtverlust bei 160° betrug demnach 0,0268 oder 3,74 pCt. und entspricht dies bei Annahme der Formel $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$ dem Verlust von 2 Mol. H_2O, so dass diese geschrieben werden könnte:

$$C_{28}H_{47}N_{11}O_{19}, 2H_2O,$$

woraus sich 4,09 pCt. Wasser berechnet.

Im Kalk- und Barytwasser, verdünnter Kalilauge löst es sich leicht und ohne Zersetzung auf, weniger leicht in Ammoniak, und wird nach Neutralisation des Lösungsmittels unverändert wiedergewonnen; auch bei Kochhitze wird es durch diese Lösungsmittel nicht verändert; nach 4stündigem Kochen mit kalt gesättigtem Barytwasser fand ich in der vorgelegten Salzsäure keine Spur von Ammoniak.

Ebenso wird es durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unverändert und leicht gelöst; die neutralisirten Lösungen geben unzersetztes Vicin in der angewandten Menge; auch bei grösserer Concentration dieser Säuren wird es in der Kälte unverändert gelöst, in der Hitze jedoch allmählich unter Gelbfärbung zersetzt. Diese nach kurzem Kochen erhaltenen Lösungen geben, erkaltet mit sehr wenig Eisenchlorid versetzt und dann mit Ammoniak übersättigt, tiefblau gefärbte Flüssigkeit, mit Barytwasser übersättigt,

einen violettblauen, beim Kochen sich entfärbenden Niederschlag, und wird durch die schwefelsaure Lösung Silbernitrat sofort zu Ag reducirt. Zur Anstellung dieser Versuche sind nur sehr geringe Mengen Substanz erforderlich.

Mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. übergossen, quillt es zu einer kleisterartigen voluminösen, in Wasser nur wenig löslichen Masse auf, beim Erhitzen zu einer gelblichen Flüssigkeit, ohne Bildung von rothen Dämpfen löslich, welche vorsichtig (im Wasserbade) zur Trockne verdampft, einen an den Rändern tief violett gefärbten Rückstand hinterlässt.

4) Verbindungen.

Verbindungen mit Salz- und mit Schwefelsäure gewann ich, wenn die Lösungen in verdünnter Säure mit Weingeist vermischt wurden, als krystallinische Substanzen, aus welchen ich die überschüssige Säure durch Waschen mit Weingeist entfernte.

a) Verbindung mit Schwefelsäure.

2,12 Grm. Vicin gelöst in 8 Ccm. 10proc. Schwefelsäure, dann unter Zusatz von viel Weingeist von ca. 85 % gefällt; die feinstrahlig krystallinische Fällung war so voluminös, dass sie das Glas völlig anfüllte und die Mutterlauge gänzlich aufgesogen hatte.

0,2200 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,5306 Grm. Pt-Salmiak = 0,03327 N = 15,12 pCt. N.

0,3478 Grm. desgl. gaben 0,1133 Grm. $BaSO_4$ = 0,03856 Grm. SO_3 = 11,08 pCt.

Ein anderes, in derselben Weise dargestelltes Präparat gab als Resultat:

von 0,3806 Grm. N = 0,05495 (durch Titriren der Schwefelsäure) oder 14,43 pCt.

von 0,7594 Grm. SO_4Ba 0,234 = 0,08026 Grm. SO_3 oder 10,56 pCt.

Beim Trocknen über 100° bräunte es sich, bei 98° verlor es 10,17 pCt. an Gewicht.

Mittel der beiden Analysen: N 14,77 pCt.
SO_3 10,82 „

Unter Annahme der Formel $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$ ist die Zusammensetzung der Schwefelsäureverbindung $3(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}) + 4SO_4H_2$ und verlangt diese N = 15,28 pCt., SO_3 = 10,58 pCt.

b) Verbindung mit Chlorwasserstoff.

Die Lösung in überschüssiger Salzsäure wird durch Alkohol langsam gefällt und scheidet sich das salzsaure Vicin allmählich in feinen Nadeln und Nadelbüscheln ab.

Die Analyse zwei verschiedener Präparate gab in 1) 10,08 pCt., in 2) 10,07 pCt. Cl; dieses Resultat führt zu der Formel: $4(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}) + 11HCl$.

c) Die Verbindung mit Salpetersäure suchte ich darzustellen, indessen gelang sie nicht; beim Verdünnen des nach Zusatz von NO_3H entstandenen Kleisters mit Wasser löste sich die Masse grösstentheils auf; Alkohol erzeugte einen unkrystallinischen Niederschlag, der keine Bürgschaft genügender Reinheit darbot und zur Analyse nicht geeignet erschien.

Verbindungen des Vicins mit Metallen oder Metalloxyden lassen sich darstellen, und habe ich die Verbindbarkeit mit Quecksilberoxyd zu einer in Wasser unlöslichen Substanz benutzt, um aus salzsauren Lösungen das Vicin vollständig abzuscheiden und aus dem Niederschlag darzustellen. Mit der Untersuchung dieser Verbindung habe ich mich bis jetzt nicht weiter befasst. Versuche zur Darstellung von Kupferoxydverbindungen führten zu keinem Resultate.

5) Zersetzungen des Vicins.

a) Mit Kalilauge und schmelzendem Kalihydrat. Kocht man die Lösung des Vicins in 10proc. oder stärkerer Kalilauge, so wird es unter schwacher Ammoniakentwicklung zersetzt; doch ist der Zersetzungsmodus je nach Stärke der Kalilauge verschieden; die Lösung in Kalilauge von 1,1 spec. Gew. entwickelt beim Kochen nur wenig Ammoniak und färbt sich ein wenig gelb; wird sie nach dem Erkalten mit Salzsäure schwach übersättigt, dann mit einigen Tropfen verdünnten Eisenchlorids versetzt, dass sie stark gelb gefärbt erscheint, so wird sie nach kurzer Zeit ganz farblos und

wasserhell, bei danach erfolgendem Zusatz von Ammoniak tiefblau. Aus dieser Reaction muss geschlossen werden, dass sich hierbei derselbe Körper bildet, welcher beim Kochen mit Säuren entsteht. Kochende Kalilauge von 1,27 spec. Gew. bewirkt ebenfalls nur schwache Ammoniakentwickelung und geringe Gelbfärbung, aber die tiefblaue Färbung mit Eisenchlorid in der mit Salzsäure angesäuerten und zuletzt mit Ammoniak übersättigten Lösung tritt nicht ein.

In keinem Falle konnte aus den mit Kalilauge gekochten Lösungen bei Uebersättigung mit SO_4H_2 Blausäure erhalten und in den Destillaten davon nachgewiesen werden. Im Uebrigen habe ich die Zersetzung bis jetzt auch qualitativ nicht weiter verfolgen können.

In schmelzendem Kalihydrat löst sich Vicin unter starkem Aufschäumen und erheblicher Ammoniakentwickelung zu einer braun gefärbten Masse; die in Wasser gelöste Schmelze zeigt nach Uebersättigung mit Schwefelsäure starken Blausäuregeruch und giebt bei der Destillation reichliche Mengen Blausäure, die ausser durch den Geruch durch die bekannten Reactionen unzweifelhaft nachgewiesen wurde. Bei Fortsetzung der Destillation, nachdem die Blausäure vollständig übergegangen ist, erhält man ein stark saures Destillat von schwachem Geruch nach flüchtigen Fettsäuren; der Gehalt an Säure darin ist aber, wie man aus der Menge des Abdampfrückstandes des mit Na_2CO_3 neutralisirten Destillates schliessen darf, gering. Der Destillationsrückstand giebt jedoch, mit Aether ausgeschüttelt, eine Lösung, die nach dem Verdunsten des Aethers grössere Mengen krystallisirender, in Wasser leicht löslicher, stark sauer reagirender Substanz hinterlässt.

Das Studium dieser Zersetzung und der dabei sich bildenden Produkte lässt werthvolle Aufschlüsse über die Constitution des Vicins erhoffen; leider war es bisher nicht möglich, mich eingehender mit demselben zu befassen.[1])

[1]) Erwähnenswerth erscheint mir doch, dass die mit Schwefelsäure übersättigte, stark nach Blausäure riechende Lösung der Schmelze

Die Bildung von grossen Mengen Cyankalium beim Schmelzen mit Kalihydrat macht es einigermaassen wahrscheinlich, dass die beim Anrühren gepulverter Wicken mit Wasser eintretende, von mir nachgewiesene Entwicklung von Blausäure vom Vicin herrührt, nicht von Amygdalin, welches ich nicht nachweisen konnte.[1])

b) Zersetzungen durch Säuren. Ich habe darüber bereits in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft 1876, Bd. 9, 301—304 einige vorläufige Mittheilungen gemacht, die ich nun ergänzen und vervollständigen will.

Wird die Lösung des Vicins in Schwefelsäure, am besten der Mischung von 1 Thl. Schwefelsäure und 5 Thln. Wasser einige Zeit im kochenden Wasserbade, oder über der Flamme ohne zu kochen, etwa $^1/_2$ Stunde, erhitzt, so scheidet sich allmählich, vom Beginn der Bildung an in rasch zunehmender Menge, krystallinische Substanz ab, deren Abscheidung durch lebhaftes Umrühren beschleunigt und zuletzt durch Abkühlen bis zu einigen Graden über 0^0 vervollständigt wird. Der Bildung derselben geht eine schwache Gasentwickelung voraus, es verbreitet sich ein Geruch, ähnlich dem faulenden Obste, und färbt sich die Lösung stark gelb.

Die Menge der auskrystallisirenden Substanz beträgt nach dem Abfiltriren und Waschen mit eiskaltem Wasser und Trocknen über Schwefelsäure 29—30 pCt. des angewandten Vicins; es gaben:

20 Grm., mit 100 Ccm. Wasser und 20 Grm. SO_4H_2 erhitzt, 6,375 Grm. = 31,88 pCt.

20 Grm. desgl. 5,979 Grm. = 29,89 pCt.

10 Grm., mit 50 Ccm. Wasser und 10 Grm. SO_4H_2 erhitzt, 2,997 Grm. = 29,48 pCt.

10 Grm. desgl. 3,749 Grm. = 37,49 pCt.

---

durch zahlreiche Flöckchen getrübt ist, die abfiltrirt eine chlorophyllgrüne Farbe zeigen, trocken dunkelgrün, in Kali sich zu einer stark fluorescirenden Flüssigkeit, die im durchfallenden Licht rothbraun und völlig klar, im auffallenden Licht dagegen grünlich und undurchsichtig trübe erscheint, lösen.

[1]) Dies. Journ. [2] 2, 333—336; auch Ritthausen, die Eiweisskörper etc., S. 160.

Schwächere, 10proc. Säure liefert bei längerem Erhitzen (40 Min.) geringere Ausbeute; es gaben:

20 Grm., mit 100 Ccm. 10proc. Schwefelsäure, 4,826 Grm. = 24,52 pCt.

Die Krystalle sind weiss, bisweilen gelblich gefärbt und geben in wässriger Lösung dieselben Reactionen, welche bereits auf S. 207 für das mit Schwefelsäure oder Salzsäure gekochte Vicin als charakteristisch bezeichnet wurden; die Reaction mit Barytwasser tritt nur bei Anwendung nicht zu kleiner Mengen deutlich hervor.

Sie lösen sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, beim Erkalten scheidet sich ein grosser Theil davon wieder in grösseren prismatischen, gut ausgebildeten, meist rosettenartig verbundenen und gewöhnlich gelb gefärbten Krystallen, deren Form nicht näher bestimmt wurde, ab; ein nicht unbedeutender Theil bleibt gelöst, und fand ich kein Mittel, sie wieder zu gewinnen; beim Verdampfen der Mutterlauge zersetzt sich die Substanz.

Von 3,400 Grm. krystallisirten aus 2,297 Grm. ca. 67 %.
„ 4,826 „ „ „ 2,694 „ „ 56 „

Auch in der schwefelsauren Rohmutterlauge bleibt ein wahrscheinlich beträchtlicher Theil dieses Körpers gelöst, so dass die Verluste sehr gross sind, wenn noch umkrystallisirt wird; deshalb verwandte ich zu den weiter anzustellenden Versuchen meist nur Rohsubstanz.

Dies Zersetzungsprodukt besteht aus der Schwefelsäure-Verbindung eines sehr stickstoffreichen Körpers, den ich vorläufig wegen seines mehr als doppelten Stickstoffgehaltes des Vicins

Divicin

benennen will. Ihre Zusammensetzung fand ich, wie folgt:

a) für direct erhaltene,
b) für umkrystallisirte Substanz.

a) 0,2379[1]) Grm. gaben CO_2 0,2426 Grm., H_2O 0,0835 Grm.
0,2011[2]) „ „ 0,8795 Grm. $PtCl_3(NH_4)_2$ = 0,0551 Grm. N.
0,3621 „ „ 0,211 „ $BaSO_4$ = 0,0869 „ SO_4.

[1]) Mit chromsaurem Blei gemischt im Schiffchen verbrannt.
[2]) Ohne Zumischung von Zucker mit Natronkalk verbrannt.

b) 0,2379 [1]) Grm. gaben 0,2381 Grm. CO_2 und 0,0856 Grm. H_2O.
0,1850 [2]) „ „ Pt = 0,380 Grm. = N 0,05396 Grm.
0,2474 „ „ 0,148 Grm. $BaSO_4$ = 0,06097 Grm. SO_4.

Daraus berechnet sich:

	a.	b.	b. für SO_4 freie Substanz gef.	b. für SO_4 freie Substanz ber. nach der Formel $C_{22}H_{38}N_{20}O_9$
C	27,70	27,30	36,21	36,36
H	3,90	4,00	5,30	5,23
N	27,42	29,14	38,65	38,57
SO_4	24,00	24,61	—	—
O	16,98	14,95	19,84	19,84

Da nur die Analyse der umkrystallisirten Substanz maassgebend sein kann, so benutze ich sie allein zur Berechnung einer Formel der SO_4-Verbindung und der SO_4-freien Substanz; und finde dafür die Formeln:

$$C_{22}H_{38}N_{20}O_9 \text{ und } 2(C_{22}H_{38}N_{20}O_9), 5\,SO_4,$$

welche von dem früher berechneten $2(C_{11}H_{19}N_{10}O_6), 5\,SO_3$ nur zufolge veränderter und etwas genauerer Berechnung abweichen.

Aus dieser Verbindung versuchte ich Divicin im freien Zustande darzustellen. Nach verschiedenen Versuchen zur Abscheidung der Schwefelsäure mit $BaCO_3$, $CaCO_3$, BaH_2O_2 und CaH_2O_2 ging ich zur Anwendung von KHO-Lösung über, setzte zu sehr fein gepulverter, gewogener Substanz eine der Schwefelsäure genau entsprechende Menge Titrirkalilauge, rührte rasch durcheinander und filtrirte nach einigen Minuten ab, den unlöslichen Rückstand mit eiskaltem Wasser auswaschend. Dieser wird hierauf in zur Auflösung zureichender Menge kochenden Wassers gelöst, wobei immer gelb oder röthlich gefärbte Flüssigkeiten entstehen, aus denen sich beim Erkalten ein in flachen Prismen krystallisirender Körper abscheidet, der selten ganz farblos, gewöhnlich gelb oder röthlich gefärbt oder incrustirt ist von einer äusserst dünnen Schicht gelber Substanz.

[1]) Mit chromsaurem Blei gemischt im Schiffchen verbrannt.
[2]) Mit Zucker gemengt mit Natronkalk verbrannt.

Es ist dieser gut krystallisirte Körper Divicin; die Lösung davon in Wasser besitzt dieselben Reactionen, wie die mit Schwefelsäure oder Salzsäure gekochte Vicinlösung (S. 207): Salpetersaures Silber wird sofort zu metallischem Silber reducirt, eine geringe Menge Eisenchlorid, dann Zusatz von Ammoniak erzeugen eine prächtig und tief blau gefärbte Flüssigkeit; Färbung durch BaH_2O_2 tritt jedoch nicht mehr ein; die Lösung ist gegen Eisenoxydsalze so empfindlich, dass damit getränktes Filtrirpapier sich an der Luft rasch bläut.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung habe ich verschiedene, auch mehrfach umkrystallisirte Präparate analysirt, ohne eine ganz vollkommene Uebereinstimmung der Resultate zu erzielen; hierbei wurde der Stickstoff stets nach Dumas bestimmt; beim Trocknen bei 100° kein Gewichtsverlust.

1. 0,2895 Grm. Subst. gaben 0,3661 Grm. CO_2 und 0,1236 Grm. H_2O.
   0,1901 „ „ „ 58,54 Ccm. N = 0,07352 Grm. N.
2. 0,2947 „ „ „ 0,3656 Grm. CO_2 und 0,1152 Grm. H_2O.
   0,2988 „ „ „ 0,3691 „ „ „ 0,1235 „ „
3. 0,2153 „ „ „ 64,68 Ccm. N = 0,08123 Grm. N.
4. 0,2348 „ „ „ 0,2894 Grm. CO_2 und 0,0946 Grm. H_2O
   0,0013 Grm. Rückstand.
   0,2055 „ „ „ 62,03 Ccm. N = 0,07795 Grm. N.
5. 0,2132 „ „ „ 0,2661 Grm. CO_2 und 0,0940 Grm. H_2O.
   0,1768 „ „ „ 53,51 Ccm. N = 0,06724 Grm. N.

Hieraus berechnet sich in Procenten:

	1.	2.		3.	4.	5.	Mittel.
C	34,49	33,69	33,89	—	33,803	34,04	33,97
H	4,74	4,59	4,34	—	4,501	4,84	4,60
N	38,67	—	—	37,73	38,140	38,04	38,39
O	—	—	—	—	—	—	23,04

Bei dem Versuche, aus dieser Zusammensetzung eine Formel als zur Analyse passenden Ausdruck zu construiren, ergiebt sich die sehr wenig ansprechende Formel:

$$C_{31}H_{30}N_{30}O_{16},$$

welche verlangt C 33,88; H 4,56; N 38,25; O 23,04 pCt. Dieselbe ist verschieden von der aus der Schwefelsäureverbindung berechneten, $C_{22}H_{38}N_{20}O_9$, und beweist dies, dass

die Zersetzung der Schwefelsäureverbindung mittelst KHO-Lösung ausser Ablösung von SO_4, mit Aufnahme von H_2O, Abspaltung von H_2O, sowie eines Kohlenwasserstoffs verbunden ist, etwa nach folgender Gleichung:

$$[2\,(C_{22}H_{38}N_{20}O_9)\,5SO_4 + 10\,(KHO)]_3$$
$$= 4\,(C_{31}H_{50}N_{20}O_{16} + 20\,H_2O + 15\,K_2SO_4 + C_8H_{18}\ \text{(Octylwasserstoff?)}.$$

Das Auftreten eines Kohlenwasserstoffs habe ich zwar nicht erwiesen, ist aber nach den Zersetzungserscheinungen beim Kochen des Vicins mit Schwefelsäure (Geruch, Färbung) und beim Behandeln des Zersetzungsproduktes mit KHO-Lösung sehr wahrscheinlich; letzteres würde ihn enthalten als mit ausgeschiedenen Körper, der zum Theil auch in das nach der Behandlung mit Kalilauge gewonnene Divicin mit übergeht.

Kalilauge (1,1 spec. Gew.) löst es nach qualitativen Versuchen unverändert auf, und es wird aus der Lösung durch Schwefelsäure als undeutlich krystallinische flockige Masse wieder gefällt, die alle Reactionen des Divicins zeigt. Zu quantitativen Versuchen habe ich dies Verhalten noch nicht angewandt.

Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Verdampfen, hinterlässt einen braungelben amorphen Rückstand, der die charakteristischen Reactionen des Divicins nicht mehr besitzt.

Die anfänglich farblosen Krystalle färben sich am Licht und an der Luft bald röthlich oder bräunlichgelb, wahrscheinlich nur in Folge eines sehr geringen Gehaltes an färbender Substanz oder auch durch Aufnahme von Ammoniak. Die SO_4-Verbindung, als Rohsubstanz, verwandelt sich bei längerer Aufbewahrung in eine braunrothe Masse, welche sich in Kalilauge löst, nach der Fällung mit SO_4H_2 aber die Reactionen des Divicins nicht zeigt.

Besonders bemerkenswerth erscheint das Verhalten des Divicins zu Salpetersäure, mit welcher es eine gewöhnlich in wetzsteinartigen Formen krystallisirende, in Wasser sehr schwer lösliche Verbindung bildet; ich benutzte alle beim Umkrystallisiren des Divicins erhaltenen Mutterlaugen zur Fällung mit Salpetersäure; es kry-

stallisirt die Verbindung in farblosen Krystallen schon nach kurzer Zeit aus.

Es wurden z. B. erhalten von 10 Grm. rohem SO_4-Divicin nach Zersetzen mit Kalilauge 5,190 Grm. Divicin (aufgelöst in Wasser und gut auskrystallisirt), aus der K_2SO_4-haltigen Mutterlauge 0,984 Grm. NO_3H-Niederschlag und aus der Mutterlauge des umkrystallisirten Divicins 0,720 Grm. NO_3H-Verbindung.

Die N-Analyse (nach Dumas) eines solchen Präparates gab von 0,1963 Grm. Subst. 51,92 Ccm. N = 0,06521 Grm. N = 33,22 pCt. und entspricht das Resultat der Zusammensetzung:

$$(C_{31}H_{50}N_{30}O_{16}),\ 8\,(NO_3H),$$

welche 33,20 pCt. N verlangt.

Schmelzendes Kalihydrat zersetzt Divicin unter reichlicher Ammoniakentwicklung, ohne Braunfärbung; die Schmelze färbt sich gelb und bildet erstarrt eine schön gelb gefärbte Masse, welche grosse Mengen Cyankalium enthält und bei Destillation mit SO_4H_2 ein an Blausäure reiches Destillat liefert. Beim Kochen mit Kalilauge von 1,1 und 1,27 spec. Gew. bildet sich Ammoniak; es gaben 0,1992 Grm. damit bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht 0,014 Grm. N = 7,03 pCt. N als Ammoniak; im Rückstand war kein Cyan nachzuweisen; auch nach längerem Kochen mit Kalilauge fällt SO_4H_2 krystallinisch flockiges Divicin, das die mehrfach bezeichnete Eisenreaction in schönster Weise giebt. Es besitzt Divicin demnach eine grosse Beständigkeit gegen Kalilauge, welche sich bei Darstellung desselben aus der SO_4-Verbindung wohl verwerthen lassen dürfte; aus dem angegebenen Verhalten geht aber auch hervor, dass es, wie das Vicin, Stickstoff in mindestens zweifacher Bindung, als CN und als NH_2 oder NH_3 enthält.

Anderweite Zersetzungsprodukte beim Kochen mit Säuren.

Da bei der Zersetzung des Vicins durch Schwefelsäure im Mittel 30 pCt. desselben an schwefelsaurem Divicin erhalten werden, so verbleibt in der Mutterlauge eine sehr bedeutende Menge anderer Zersetzungsprodukte, die zu isoliren und deren Natur, Eigenschaften und Zusammensetzung zu ermitteln

mir bisher nicht in erwünschtem Maasse gelungen ist; insbesondere gelang mir der sichere, unzweifelhafte Nachweis von Zucker, dessen Entstehen ich unter der Annahme, dass Vicin ein Glycosid sei, vermuthete, nicht, so dass ich, obwohl die Glycosid-artige Natur des Vicins immer noch als sehr wahrscheinlich anzunehmen ist, die Bildung von Glycose doch nicht als zuverlässig bewiesen bezeichnen kann.

Krystallisirbare Körper, ausser unverändertem Vicin, das ich in mehreren Versuchen aus der von Schwefelsäure befreiten Mutterlauge schön krystallisirt wieder gewann, waren bei den zahlreichen, in mannichfacher Weise modificirten Versuchen nie zu erhalten, sondern nur syrupartige Substanzen, von denen auch die möglichst sorgfältig gereinigten stickstoffhaltig blieben.

In jedem Falle enthält die Mutterlauge:

1) beträchtliche Reste von Divicin;
2) Ammoniak;
3) N-haltige Zersetzungsprodukte, die durch Quecksilbernitrat grösstentheils gefällt werden, darunter einen Farbstoff, welcher dem Lakmusfarbstoff ähnlich sich verhält, mit Basen sich schön blau, mit Säuren röthlich färbte.

Dem unter 3) bezeichneten Farbstoff ist die Reaction mit BaH_2O_2 oder CaH_2O_2 (violettblaue Färbung) bei Zusatz zur schwefelsäurehaltigen Zersetzungsflüssigkeit zuzuschreiben.

Um eine annähernde Vorstellung von der in anderweiten Substanzen verbleibenden Menge N zu erhalten, bestimmte ich in einem gemessenen Theil der Mutterlauge des Schwefelsäure-Divicins von 10 Grm. Vicin den Gehalt an Ammoniak durch Destillation mit überschüssigem CaH_2O_2 und erhielt 0,3447 Grm. N als Ammoniak = 3,447 pCt.

Vicin enthält	17,47 pCt. N	
Davon finden sich in 30 Grm. Schwefelsäure-Divicin . . .	8,63 pCt. N	
In der Mutterlauge hiervon:		
a) als Ammoniak	3,447 „	„
b) in anderen N-Verbindungen	5,393 „	„

Die Versuche zur Darstellung des Zuckers specieller anzugeben, erscheint werthlos; ich bemerke nur, dass die für rein oder möglichst rein gehaltenen Präparate syrupartige gelbbräunliche Substanzen bildeten von süssem Geschmack, von reducirender Wirkung auf die Fehling'sche Lösung, Wismuthnitrat etc., ohne Anzeichen von Krystallisationsfähigkeit auch nach jahrelanger Aufbewahrung an der Luft; ausgewaschene frische Bierhefe rief in Lösung davon eine nur kurze Zeit andauernde, ziemlich lebhafte Gährung hervor; beim Trocknen im Wasserstoffstrome bei 100° war eine geringe Menge davon flüchtig, die Substanz wurde schwarzbraun, blieb in Wasser löslich, erreichte auch bei tagelangem Trocknen kein constantes Gewicht. Unter solchen Umständen konnten Analysen nichts entscheiden.

B. Convicin.[1])

Mit diesem Namen bezeichne ich einen Körper, der aus den syrupartigen Mutterlaugen vom auskrystallisirten Vicin gewonnen wurde, auch aus dem der alkoholischen Abkochungen von Wickenpulver. Ich behandelte diesen letzteren, um noch Vicin daraus abzuscheiden, in sehr verdünnter Lösung mit Quecksilberchlorid und Kali, zersetzte den Hg-Niederschlag unter Wasser durch Schwefelwasserstoff, dampfte die Lösung bis zur Krystallisation von Vicin ein; da dieses leicht und zuerst auskrystallisirt — die letzten Antheile allerdings gemengt mit Convicin —, bleibt die Substanz zurück, erst allmählich bei längerer Ruhe krystallisirend. In kaltem Wasser nur wenig löslich, kann es nach Verdünnung der ziemlich zähflüssigen Masse mit Wasser leicht isolirt und auch rein gewaschen werden. Gemenge von Vicin und Convicin schied ich durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, in welcher ersteres sich leicht und schnell löst, letzteres nur sehr wenig löslich ist.

Das Convicin krystallisirt in sehr dünnen, rhombischen,

[1]) In Ermangelung wesentlicher Anhaltspunkte bei Benennung des Körpers wählte ich vorläufig diesen Namen, den man nach eingehender Untersuchung wohl durch einen passenderen wird ersetzen können.

glänzenden, farblosen oder gelblich gefärbten Blättchen und erinnert in seinem Ansehen, da die Blättchen oft in grosser Zahl zu Klümpchen geballt zusammenliegen, an Leucin, mit dem es bezüglich seines chemischen Verhaltens und der Zusammensetzung jedoch keine Aehnlichkeit hat.

Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst es in sehr geringer Menge, kochendes in grösserer, so dass es daraus umkrystallisirt werden kann; die Lösung zeigt eine sehr schwach saure Reaction. Weingeist löst ebenfalls nur geringe Mengen, etwas mehr beim Kochen, beim Erkalten krystallisirt es in Blättchen, jedoch unvollständig, wieder aus.

Von Kalilauge von 1,1 spec. Gew., auch stärkerer, wird es selbst in der Kochhitze unverändert, ohne dass sich eine Spur von Ammoniak entwickelt, gelöst, durch Säuren in krystallinischen Blättchen aus dieser Lösung wieder gefällt. Schmelzendes Kalihydrat zersetzt es unter Ammoniakentwicklung ohne wesentliche Färbung; die Schmelze enthält jedoch kein Cyankalium, entwickelt mit Säuren keine Spur von Blausäure. Hiermit ist zweifellos erwiesen, dass es kein Abkömmling oder Spaltungsprodukt des Vicins sein kann.

Verdünnte Salz- und Schwefelsäure lösen das Convicin in der Kälte nicht auf, jedoch in der Hitze, ohne zersetzende Einwirkung; ebenso verhält sich NO_3H, verdünnt, doch zersetzt sie dasselbe in der Hitze, wie aus dem Auftreten von NO zu schliessen ist.

Die wässrige Lösung, auch die nur in der Kälte gesättigte, wird durch die Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt unter Abscheidung eines weissen, flockigen Niederschlages in reichlicher Menge, so dass vollständige Ausfällung damit erfolgt. Andere Metallsalze gaben nur dann Fällungen, wenn gleichzeitig Ammoniak oder Kali bis zur Neutralität zugesetzt wird.

Das Convicin schmilzt in der Hitze unter Zersetzung ohne Bildung ammoniakalisch riechender Dämpfe.

Anderweite, erwähnenswerthe Reactionen desselben habe ich nicht aufgefunden, auch eingehendere Beobachtungen über Zersetzungen und Zersetzungsprodukte nicht anstellen können.

Bezüglich der Zusammensetzung ermittelte ich Folgendes:

1) Getrocknet bei 100° giebt es 6,003 pCt. H_2O ab; 0,3098 Grm. verloren 0,0186 Grm. = 6,003 pCt.
2) 0,2168 Grm. gaben, lufttrocken, 0,3094 Grm. CO_2 und 0,1081 Grm. H_2O.
3) 0,2151 Grm. gaben, lufttrocken, 0,3061 Grm. CO_2 und 0,1040 Grm. H_2O.
4) 0,2102 Grm. gaben, bei 100° getr., 0,3177 Grm. CO_2 und 0,0954 Grm. H_2O.
5) 0,1534 Grm. gaben, lufttrocken, 0,021 Grm. N.[1])
6) 0,1951 „ „ „ 0,02674 Grm. N.[1])
7) 0,1830 „ „ bei 100° getr., 0,4194 Grm. Pt-Salmiak = 0,02629 Grm. N.

Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich als procentische Zusammensetzung, berechnet nach dem H_2O-Gehalt von 6,003 pCt., auf die bei 100° getrocknete Substanz:

	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Mittel.
C	41,36	41,27	41,47	—	—	—	41,36
H	5,13	4,70	5,04	—	—	—	4,95
N	—	—	—	14,56	14,57	14,36	14,49
O	—	—	—	—	—	—	39,20

Für H_2O-haltige Substanz ist sie:

C	38,93	38,80
H	5,54	5,38
N	13,69	13,71
O	41,84	42,11

Daraus lässt sich die Formel berechnen a) für getrocknete Substanz, $C_{10}H_{14}N_3O_7$, welche C 41,66, H 4,86, N 14,58, O 38,90 verlangt; b) für lufttrockne Substanz, $C_{10}H_{16}N_3O_8$ oder $C_{10}H_{14}N_3O_7$, H_2O, welcher Formel der H_2O-Gehalt von 5,88 pCt. (gef. 6,003) entspricht.

Ich erhielt von diesem Körper bei Verarbeitung von ca. 80 Kilo Wicken ungefähr 8 Grm., somit eine sehr geringe Menge, pr. Kilo 0,1 Grm.

[1]) Die N-Bestimmungen wurden durch Verbrennung mit Natronkalk unter Zusatz von Zucker und Titriren der vorgelegten Schwefelsäure ausgeführt.

II. Ueber die Einwirkung von Salzlösungen auf Conglutin und Legumin.

Bei meinen früheren, in diesem Journal veröffentlichten Untersuchungen über Conglutin der Lupinen und Mandeln, Legumin der Erbsen, Bohnen, Linsen u. s. w. habe ich, nachdem die Unlöslichkeit des Weizenklebers in Salzlösungen von mir nachgewiesen worden war[1]), und ich beobachtet hatte, dass mit Salzlösungen bereitete Extracte der süssen und bitteren Mandeln mit Wasser keinen Niederschlag geben, weitere Versuche über die Wirkung dieser Lösungen nicht angestellt, als einige qualitative Versuche, aus denen ich den Schluss zog, dass die Proteïnsubstanz der Erbsen, Lupinen, Mandeln in Salze enthaltenden Flüssigkeiten grösstentheils unlöslich und nur zum kleinen Theile löslich sei.

Die inzwischen gemachten zahlreichen Beobachtungen über die Löslichkeit stickstoffreicher Pflanzen-Proteïnkörper von der Zusammensetzung des Conglutins der Lupinen und Mandeln in Salzlösungen veranlassten mich, die Versuche zu erneuern und die von mir dargestellten Conglutin- und Leguminpräparate, so wie auch Samen von Erbsen, Mandeln auf ihr Verhalten in dieser Beziehung zu prüfen.

1. Conglutin.

Süsse und bittere Mandeln, Pfirsichkerne[2]) geben, entfettet, mit 5- oder 10proc. Kochsalzlösung Lösungen, welche bei Verdünnung mit viel Wasser wenig oder gar nicht getrübt werden, dagegen wird, was ich früher nicht untersuchte, durch wenige Tropfen Säure (Schwefel-, Salz- oder Essigsäure), wie in der mit destillirtem Wasser dargestellten Auflösung, eine bedeutende Menge Eiweisssubstanz, in allen Eigenschaften der aus der wässrigen Lösung gleich, gefällt.

---

[1]) Ritthausen, die Eiweisskörper u. s. w., S. 26.

[2]) Diese habe ich erst in der letzten Zeit zu Untersuchungen in Arbeit genommen.

Anders verhalten sich die noch in grösserer Menge vorräthigen Conglutinpräparate aus gelben und blauen Lupinen.

In fein gepulvertem Zustande bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mit 5proc. Kochsalzwasser kurze Zeit digerirt, lösen sich die reineren Präparate mit nur geringem Rückstande auf, die noch sehr unreinen unter Hinterlassung eines beträchtlichen Rückstandes; die klar filtrirte Lösung wird durch die 4—5fache Menge Wasser sehr stark getrübt, in wenigen Minuten setzt sich eine grosse Masse Proteïnsubstanz ab als zähschleimige, seideglänzende, dem Gliadin (Pflanzenleim) ähnliche Masse, die, nach dem Waschen mit Wasser mit Alkohol übergossen, erstarrt, hart und bröckelig wird. Die abgegossene, gewöhnlich noch etwas trübe salzhaltige Mutterlauge giebt mit Kupfervitriollösung noch einen sehr bedeutenden, 8,76 pCt. CuO und Aschenbestandtheile (davon 3,85 pCt. P_2O_5) enthaltenden Niederschlag.

Der in Salzwasser unlösliche Theil wird von Kaliwasser bei den als rein bezeichneten Präparaten ganz und klar gelöst, bei den unreinen bleiben, je nach dem Grade der Reinheit, grössere oder geringere Mengen ungelöst, Säuren fällen aus den, wenn erforderlich, klar filtrirten Auflösungen flockige, wenig klebrige Proteïnsubstanz, welche durch Behandlung mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure in weisse, pulverige Substanz verwandelt wird.

200 Grm. des von mir und Kreusler in der Marquardt'schen Fabrik dargestellten Präparates[1]) gaben bei dieser Behandlung

104	Grm.	durch Wasser gef. Proteïnsubst.	= 52 pCt.
28,6	„	„ Cu-Lösg. „ „	= 14,3 „
31,5	„	aus dem Rückstande gelöste etc.	= 15,8 „
164,1	Grm.		= 82,1 pCt.
35,9	„	Verunreinig. N-freie Substanzen	= 17,9 „

Ich habe die beiden Produkte, aus Salzwasserlösung gefällt und die andere aus dem Rückstande mit Kaliwasser

[1]) Ritthausen, die Eiweisskörper d. Getreidearten etc., S. 190.

gelöst u. s. w., noch nicht analysiren können; zweifellos aber dürfte ersteres die Zusammensetzung haben, welche ich für Conglutin fand, das nur aus Kaliwasserlösung in möglichster Reinheit dargestellt war, N-Gehalte von 18,12 bis 18,33 pCt. zeigte (bei Verbrennung mit Natronkalk)[1]) und bei Behandlung mit Salzwasser nicht sehr bedeutende Rückstände hinterliess. Welche Zusammensetzung der zweite Körper hat, müssen später auszuführende Analysen entscheiden.

Das Verhalten der mittelst Kaliwasser dargestellten Conglutinpräparate aus Lupinen zu Salzwasser beweist, dass die Substanz bei diesem Darstellungsverfahren keine Veränderung erlitten hatte, vielmehr alle ihre ursprünglichen Eigenschaften erhalten geblieben sind.

Es ist das Lupinenconglutin identisch mit dem der Erdnuss, das aus ziemlich concentrirter Lösung in Salzwasser ebenfalls als zähschleimige Masse gefällt wird, ebenso mit dem der Sonnenblumensamen, die unter denselben Verhältnissen einen Körper von derselben Beschaffenheit und nahezu gleicher Zusammensetzung liefern. Nicht identisch jedoch ist es mit dem Conglutin der Mandeln, Haselnüsse und Pfirsichkerne, da die obigen Notizen darthun, dass Salzwasserlösung durch Wasser nicht gefällt wird, und wie meine Analysen der Präparate aus Mandeln zeigen, ihr Gehalt an Schwefel nur halb so gross ist, als der des Lupinenconglutins und der diesem gleichen Körper.

Bemerkenswerth erscheint mir, dass bittere Mandeln und Pfirsichkerne bei Behandlung mit 5- oder 10proc. Salzwasser sehr reichlich Blausäure entwickeln, Amygdalin also in bedeutender Menge zersetzt wird.

Krystallisationsversuche nach dem Grübler'schen Verfahren[2]) waren bei allen diesen Conglutinpräparaten ohne Ausnahme gänzlich erfolglos, es resultirten in all den zahlreichen, mehrfach modificirten Versuchen nur runde, zu-

[1]) Ritthausen, die Eiweisskörper etc., S. 190.

[2]) Dies. Journ. [2] **23**, 97—137 und **23**, 481—486.

sammenklebende Körner ohne die geringste Andeutung von Flächen und Kanten.

2. Legumin.

Erbsen behandelte ich, nachdem sie 18 Stunden in Wasser gequellt, dann geschält und zerstossen worden waren, bei Zimmerwärme mit verhältnissmässig grossen Mengen[1]) 10proc. (Weyl'scher) Kochsalzlösung, filtrirte nach 3—4 Stdn. durch dickes Filtrirpapier, erhielt aber eine durch Stärke sehr getrübte Lösung, welche, nachdem sie sich etwas geklärt hatte, bei Zusatz von Wasser einen recht bedeutenden Niederschlag gab. Ganz ebenso verhielt es sich bei fein gemahlenen lufttrocknen, nicht geschälten Erbsen, die etwas weniger Salzlösung erforderten.

Von 148 Grm. (lufttrockner) Erbsen wurden nach dem ersten Verfahren gewonnen 11,98 Grm. Proteïnsubstanz, von 112 Grm. nach dem zweiten Verfahren 8,29 Grm., 8,09 pCt. und 7,4 pCt.; beide Präparate waren stärkehaltig und konnten von dieser Verunreinigung nur durch Lösen in Kaliwasser, Decantiren und wiederholtes Filtriren bei 4—5° davon gänzlich befreit werden.

Den N-Gehalt der unreinen Substanz fand ich (nach Dumas) 16,79 pCt. (ohne Correction für Asche), der gereinigten 17,28 und 17,26 pCt., aschefrei 17,59 pCt. (Asche 1,88 pCt.).

Erbsenlegumin und Saubohnenlegumin (letzteres von der Vicia Faba minor — Pferdebohne), wovon ich etwas grösseren Vorrath von früher her hatte[2]), digerirte ich ebenso wie Lupinenconglutin fein gepulvert mit 5proc. Salzwasser; es löste sich ein Theil davon, und gab die Lösung mit Wasser stark verdünnt einen zähflockigen, zusammenklebenden Niederschlag, bei Behandlung mit Alkohol erhärtend.

---

[1]) Mit den zum Auswaschen dienenden Portionen auf 100 Grm. Erbsen 500 Ccm. Salzwasser.

[2]) Sie waren bereits vor 16 und 10 Jahren dargestellt und durch Wiederauflösen in Kaliwasser, Filtriren u. s. w. von Beimengungen nicht gereinigt.

25 Grm. Erbsenlegumin gaben 6,56 Grm. hiervon, 48 Grm. 9,90 Grm., d. i. 26,2 pCt. und 20,6 pCt. Saubohnenlegumin gab von 34 Grm. 6,4 Grm. oder 18,8 pCt.

Den unlöslichen Theil habe ich durch Behandlung mit Kaliwasser, Filtriren der Lösung etc. von Verunreinigungen befreit.

Analysen dieser Präparate konnten ebenfalls noch nicht ausgeführt werden, doch zeigt die aus Salzwasserlösung gefällte Substanz so grosse Aehnlichkeit mit Conglutin der Mandeln, Lupinen und anderer Samen, dass man sie jetzt schon als solches bezeichnen darf.

Stickstoffbestimmungen nach Dumas bei den früher nach Will-Varrentrapp analysirten Leguminpräparaten aus verschiedenen Erbsensorten und Saubohnen und anderen Samen[1]) ergaben (für aschefreie Substanz) Stickstoffgehalte für Erbsenlegumin von 16,98 bis 17,46 pCt., für Saubohnenlegumin 17,2 pCt.; es legten diese Resultate die Vermuthung nahe, dieselben könnten Gemenge von Legumin und Conglutin sein; die mitgetheilten Thatsachen scheinen allerdings für die Zulässigkeit einer solchen Annahme zu sprechen. Es wird dies durch eine Anzahl Analysen entschieden werden können.

Ein Beitrag zur Kenntniss der in der Wackenroder'schen Lösung enthaltenen Polythionsäure;

von

Th. Curtius.

In diesem Jahre sind zwei Abhandlungen veröffentlicht worden, welche die vor nicht langer Zeit von Spring angeregte Frage nach der Existenz der Pentathionsäure in einer neuen Beleuchtung erscheinen lassen. Es sind die Arbeiten „über Pentathionsäure" von Takamatsu und

---

[1]) Pflüger, Archiv f. Physiologie 18, 241.

Smith[1]) und von V. Lewes.[2]) Ich sehe mich dadurch veranlasst, aus einer — leider noch nicht abgeschlossenen — Reihe von Versuchen, welche ich im Sommer 1880 auf Veranlassung Prof. Dr. Bunsen's im Heidelberger Laboratorium ausführte, einiges auf obige Abhandlungen Bezügliche mitzutheilen.

Takamatsu und Smith beweisen, dass die in der Wackenroder'schen Lösung enthaltene Polythionsäure Pentathionsäure ist, gegenüber Spring[3]), welcher dieselbe für Tetrathionsäure erklärte, und behandeln dann im weiteren Verlauf ihrer Arbeit[4]): „Die Zersetzung der Wackenroder'schen Lösung durch Carbonate und Hydrate der Alkalien und Erden." Aus diesem Abschnitt geht hervor, dass die Verfasser die Umwandlung der Pentathionsäure durch die Einwirkung der genannten Körper in Tetrathionsäure für ausgeschlossen halten und eine unmittelbare „völlige Auflösung des Pentathionsäuremoleküls" annehmen. — So sagen sie (S. 78): „Hierbei" (bei der Prüfung der mit Natronlauge versetzten Wackenroder'schen Lösung auf schwefligsaure Salze) „fanden wir, dass ausser den Sulfiten auch Thiosulfate gegenwärtig waren, deren gleichseitige Anwesenheit sofort die Unmöglichkeit einer Bildung von Tetrathionsäure anzeigte." Weiterhin stellen sie, ihre Beobachtungen zusammenfassend, (S. 81) folgenden Satz auf: „Ein alkalisches Hydrat oder Carbonat [dagegen] verbindet sich mit Pentathionsäure unter Bildung sich schnell zersetzender Verbindungen, während es mit Tetrathionsäure ein beständiges Salz bildet." Sie drücken diesen Zersetzungsprocess durch folgende Gleichung aus:

$$2(S_5O_6H_2) + 10NaOH = 3S + 3(Na_2SO_3) + 2(Na_2S_2O_3)[+ 7H_2O].$$

Meine Versuche über die Zersetzung der Wackenroder'schen Lösung durch kohlensauren Baryt, also ein weniger energisch eingreifendes Mittel, führten zu dem Resul-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **207**, 68.
[2]) Chem. Soc. 1881, S. 68—76, u. Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 990.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **199**, 97 und **201**, 377.
[4]) A. a. O. S. 76 u. f.

tate, dass die nach den oben genannten Forschern wohl unzweifelhaft in dieser Flüssigkeit enthaltene Pentathionsäure quantitativ in tetrathionsauren Baryt übergeführt wird, ehe eine weitere Zersetzung vor sich geht; und es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Thatsache nur durch die energische Reaction, welche alkalische Hydroxyde auf die ursprünglich vorhandene Säure ausüben, jenen Beobachtern entgangen ist. Wenn Takamatsu und Smith sagen: „Wir fanden, dass ausser den Sulfiten auch Thiosulfate gegenwärtig waren, deren gleichzeitige Anwesenheit sofort die Unmöglichkeit einer Bildung von Tetrathionsäure anzeigte, so ist dies in der That richtig; wie wir aber nachher sehen werden, war die Tetrathionsäure zugegen, ehe Sulfite und Thiosulfate sich bildeten.

Chancel und Diacon[1]) beobachteten schon eine Ueberführung von Pentathionsäure in Tetrathionsäure mittelst Bleisuperoxyds nach folgender Gleichung:

$$4\,S_5O_6 + 5\,PbO_2 = 5\,(PbOS_4O_6).$$

Ferner geben Stingl und Morawski[2]) an, dass bei der Neutralisation der Wackenroder'schen Lösung mit kohlensaurem Kalk sich tetrathionsaurer Kalk bildet, und führen als Beweis dafür an, dass durch die Lösung dieses Salzes übermangansaures Kali in der Kälte ohne Abscheidung eines braunen Niederschlages zersetzt werde. Sie sehen sich hierdurch bewogen, als allgemeine Formel für das erste Stadium der Zersetzung der Pentathionsäure durch Alkalien und alkalische Erden folgende Gleichung aufzustellen:

$$5\,H_2S_5O_6 + 10\,KOH = 5\,K_2S_4O_6 + S_5 + 10\,H_2O.$$

Takamatsu und Smith bestreiten die Zuverlässigkeit obiger Beobachtungen von Stingl und Morawski, indem sie mit Recht anführen, dass unterschwefligsaure Salze dieselbe Reaction mit übermangansaurem Kali geben.

Auf anderen Wegen bin ich zu der Ueberzeugung gekommen, dass die Ansicht der zuletzt genannten Forscher dennoch richtig ist. — Nach Wackenroder's Verfahren

---

[1]) Dies. Journ. **90**, 55—57; Ann. Chem. Pharm. **200**, 258.
[2]) Dies. Journ. [2] **20**, 90.

bereitete ich, indem ich so lange Schwefelwasserstoff in bei 0° gesättigte wässrige schweflige Säure einleitete, bis die letztere sich durch den Geruch nicht mehr bemerkbar machte, eine sehr concentrirte, stark sauer reagirende Flüssigkeit, und neutralisirte dieselbe, ohne den bei der Darstellung ausgeschiedenen Schwefel vorher wegzuschaffen, sofort mit reinem kohlensauren Baryt. Eine Anzahl bestimmter Volume des völlig klaren Filtrates[1]) wurde in grosse Porcellantiegel gebracht, in welchen sich Aetzkali, in Wasser gelöst, befand. Mit einem Strome von Chlorgas wurde in diesen Volumen aller Schwefel auf das Sorgfältigste zu Schwefelsäure oxydirt und die Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und so lange eingedampft, bis keine Spur von entweichendem Chlor sich mehr bemerkbar machte. Der so entstandene schwefelsaure Baryt wurde, nachdem er — wie sich als zweckmässig erwiesen hatte — mehrfach mit verdünnter Salzsäure digerirt worden war, abfiltrirt, geglüht und gewogen, worauf im Filtrat die überschüssige Schwefelsäure mittelst Chlorbarium ebenfalls als schwefelsaurer Baryt gefällt und bestimmt wurde. Aus jedem meiner Versuche ergiebt sich das Verhältniss des unmittelbar an Barium gebundenen Schwefels zu dem noch ungebundenen Schwefel als das von 1 : 3, und in Folge dessen verhält sich in der ursprünglichen, neutralisirten Lösung die Menge des Bariums zu der des Schwefels wie 1 : 4. Es geht hieraus hervor, dass die mit kohlensaurem Baryt neutralisirte Pentathionsäure quantitativ in tetrathionsauren Baryt übergeführt wird.

---

[1]) Bei den bis hierher beschriebenen Operationen wurden bei den ersten Versuchen sämmtliche Gefässe mit Eis umgeben und das Filtrat unter Ausschluss des Lichtes bei 0° aufbewahrt. Unter solchen Vorsichtsmaassregeln erhält sich dasselbe drei bis vier Tage lang ohne jede Veränderung. Gegen Lakmuspapier verhielt es sich unmittelbar nach der Neutralisation in den meisten Fällen indifferent, zuweilen wurde ersteres sogar schwach gebläut. Mit schwächeren Metallbasen gelingt es dagegen nicht, die Wackenroder'sche Lösung in der Kälte vollkommen zu neutralisiren.

Versuch.	Zeit nach der Neutralisation und Angabe der Temperatur.	Anzahl Vol.	SO_4Ba als Niederschlag unmitt. erhalt.	entspr. Menge $S_{(a)}$	SO_4Ba im Filtrat mit $BaCl_2$ gefällt.	entspr. Menge $S_{(b)}$	Verhältniss von $S_{(a)} : S_{(b)}$	Daraus resultir. Verhältniss von Ba : S
			Grm.	Grm.	Grm.	Grm.		
I.	Unmittelbar nach der Neutrasation bei 0°.	1	1,0306	0,1415	3,2293	0,4434	1 : 3,133	1 : 4,133
II.	desgl.	2	2,0775	0,2846	6,4432	0,8847	1 : 3,109	1 : 4,109
III.	desgl.	1	1,0299	0,1415	3,2321	0,4438	1 : 3,138	1 : 4,139
IV.	3 Tage nach der Neutralisation bei 0° im Dunkeln bewahrt.	1	0,6037	0,0829	1,7866	0,2453	1 : 2,959	1 : 3,959
V.	Unmittelbar nach der Neutralisation bei gew. Temp.	3	2,1654	0,2974	6,5103	0,8939	1 : 3,006	1 : 4,006
VI.	desgl.	1	0,7201	0,0989	2,1582	0,2963	1 : 2,996	1 : 3,996

Niemals ergab sich ein von diesen Zahlen wesentlich abweichendes Resultat, trotzdem die Versuche noch oftmals zur Controle neuer Mengen von Wackenroder'scher Lösung ausgeführt wurden, und zwar ohne künstliche Erniedrigung der Temperatur. Je vollkommener die Neutralisation erreicht ist, um so genauer stimmt das Verhältniss von Barium zu Schwefel mit dem von 1 : 4 überein. Bei nicht ganz vollendeter Neutralisation wurde die Menge des Schwefels in drei der gleichen Lösung entnommenen Volumen um dieselbe kleine Grösse zu hoch gefunden, wie dieses die Versuche I, II und III, welche unter solchen Umständen ausgeführt wurden, zeigen; ein Beweis dafür, dass in der Flüssigkeit, in dem Augenblick, in welchem sie abfiltrirt wurde, noch nicht alle Pentathionsäure in Tetrathionsäure übergeführt war.

Takamatsu und Smith haben beobachtet (a. a. O. S. 77), dass der fein vertheilte Schwefel, welcher sich ausschied, wenn sie die klare Wackenroder'sche Lösung mit kaustischen Alkalien versetzten, sich nach mehrstündigem Stehen stets wieder auflöste, beim Kochen sogar augenblicklich.

Bei der Einwirkung von kohlensaurem Baryt auf dieselbe löst sich jedenfalls keine Spur des ausgeschiedenen Schwefels wieder auf, weil sich in diesem Falle nach dem Filtriren eine höhere Zahl als 4 für den Gehalt an Schwefel hätte ergeben müssen. — Somit vollzieht sich unter Annahme der ursprünglichen Existenz der Pentathionsäure der Zersetzungsprocess der Wackenroder'schen Lösung durch kohlensauren Baryt in seiner ersten Phase nach folgender Gleichung:

$$\text{I. } S_5O_6H_2 + CO_3Ba = S_4O_6Ba + S + H_2O + CO_2.$$

Durch Hinzufügung gewisser Agentien zu der wässrigen Lösung des tetrathionsauren Salzes lässt sich zunächst eine weitere glatte Umwandlung resp. Spaltung des Tetrathionsäuremoleküls herbeiführen, so dass es sehr wahrscheinlich ist, dass diese Spaltung auch da auftritt, wo die Lösung, sich selbst überlassen, in langsamer Zersetzung begriffen ist, zumal da die gleichen Spaltungsprodukte thatsächlich auch im letzteren Falle sich in reichlicher Menge vorfinden. In Bezug auf die Art dieser Produkte stimmen meine Beobachtungen mit denen von Takamatsu und Smith völlig überein. Auch ich habe entgegen den Untersuchungen von Stingl und Morawski keine Sulfide und Polysulfide bemerken können.[1])

Die Tetrathionsäure enthaltende Flüssigkeit beginnt, bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, zunächst sich zu trüben und sauer zu reagiren. Allmählich scheiden sich reichliche Mengen eines weissen Bodensatzes aus, welcher aus Barytsalzen mit Schwefel untermengt besteht. Die

[1]) Wenn die erstgenannten Forscher (S. 76) meinen: Spring „scheine zu bezweifeln", dass der beim Versetzen der Wackenroder'schen Lösung mit Alkalien oder alkalischen Erden erzeugte Niederschlag wirklich ganz aus Schwefel bestehe, so haben sie nicht berücksichtigt, dass sie bei ihren Versuchen mit Kalium und Natriumhydrat offenbar lösliche Salze erhielten, während Spring die Zersetzung des Bariumsalzes beobachtete und in Folge dessen dieselbe reichliche Ausscheidung schwer löslicher, resp. unlöslicher Barytsalze wahrnahm, welche auch ich stets erhalten habe.

überstehende Flüssigkeit beginnt einen eigenthümlichen, ozonartigen Geruch zu entwickeln und wird wieder klar. Filtrirt man nach einigen Tagen diesen Bodensatz ab, so findet man, dass er zum grössten Theil aus unterschwefligsaurem Baryt besteht. Auch in der überstehenden klaren Lösung lässt sich Unterschwefligsäure nachweisen, da das Salz in Wasser ziemlich löslich ist. Es tritt also eine Umwandlung der Tetrathionsäure in Unterschwefligsäure ein; und zwar kann man dieselbe sich augenblicklich vollziehen lassen, wenn man die frisch bereitete, nachweislich nur tetrathionsauren Baryt enthaltende Lösung mit starkem Alkohol versetzt, worauf grosse Mengen eines flockigen Niederschlages ausfallen.[1]) Spring hat dieses mit Alkohol ausgefällte Produkt nicht weiter untersucht, weil er dasselbe in Wasser nicht wieder ohne Rückstand lösen konnte. Beim ersten Versuche erhielt ich ebenfalls keinen homogenen Körper, bestimmte aber trotzdem, zumal da der Rückstand, den derselbe beim Auflösen hinterliess, ein verhältnissmässig geringer war, seinen Gehalt an Barium und Schwefel und fand, dass sich kein tetrathionsaures Salz gebildet hatte, sondern ein dem unterschwefligsauren Baryt sehr nahestehendes Gemenge. Schwefel hatte sich nur in kaum nachweisbaren Spuren ausgeschieden; denn:

0,7649 Grm. Salz ergaben, mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, nur 0,0006 Grm. Verlust = 0,078 % S.

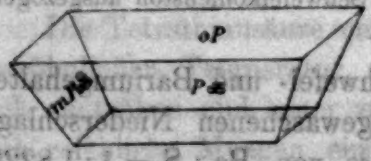
Zwei Bestimmungen des Schwefel- und Bariumgehaltes in dem mit Schwefelkohlenstoff gewaschenen Niederschlage ergaben im Mittel das Verhältniss von Ba : S = 1 : 1,8228, während dem unterschwefligsauren Baryt das Verhältniss von Ba : S = 1 : 2 zukommt.

---

[1]) Früher war man der Ansicht, dass das so erhaltene Salz der gesuchte pentathionsaure Baryt sei, und Lenoir (Ann. Chem. Pharm. 62, 253) analysirte und beschrieb dasselbe als solchen. Diese Arbeit Lenoir's ist meines Wissens von keinem der neueren Forscher, welche sich mit der Frage nach der Existenz der Pentathionsäure beschäftigt haben, je erwähnt worden. Die sorgfältige Wiederholung derselben bildete den Ausgangspunkt meiner Untersuchungen.

Angewandte Menge mit Chlor in alk. Lösg. oxydirt u. mit $BaCl_2$ versetzt:	SO_4Ba als Niederschlag unmittt. erhalt.	Entspr. Menge $S_{(a)}$	SO_4Ba im Filtrat mit $BaCl_2$ gefällt.	Entspr. Menge $S_{(b)}$	Verhältniss von $S_{(a)} : S_{(b)}$	Daraus result. Verhältn. von Ba : S
Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.		
0,1281	0,1110	0,01524	0,0923	0,01268	1 : 0,8316	1 : 1,8316
0,2086	0,1846	0,02534	0,1503	0,02064	1 : 0,8141	1 : 1,8141

Nachdem der Rückstand des in Wasser gelösten Niederschlages abfiltrirt und die Lösung von Neuem mit Alkohol versetzt worden war, fiel derselbe flockige Niederschlag wie vorher aus. Er stellte, über Chlorcalcium getrocknet, ein weisses, seidenglänzendes, äusserst zartes Gewirr von feinen Nadeln dar. In einer weiteren Menge der Lösung, welche mit sehr wenig Alkohol versetzt worden war, bildeten sich nach kurzer Zeit sehr schön ausgebildete, rectanguläre Krystalltäfelchen, bis zu $^1/_2$ Cm. Länge und $1^1/_2$ Mm. Breite. Prof. Rosenbusch in Heidelberg hatte die Güte, mit mir diese Krystalle mikroskopisch zu untersuchen. Sie erweisen sich im polarisirten Lichte als rhombisch von scheinbar hemimorphem Habitus und besitzen zwei sehr vollkommene Spaltungsrichtungen nach dem Makro- und dem Brachypinakoid. Die Richtung der vollkommensten Spaltbarkeit ist stets parallel der optischen Axe.



Betrachtet man den dichten, flockigen Niederschlag unter dem Mikroskop, so zeigt sich, dass er aus lauter Krystalltäfelchen von obiger Beschaffenheit besteht. Er löste sich nun in Wasser, ohne eine Spur von Rückstand zu hinterlassen. Seine Analyse ergab reinen unterschwefligsauren Baryt:

$BaS_2O_3 + H_2O$:

Angewandt.	Gefunden.		Berechnet.
0,1684 Grm. ergaben mit Chlor in alk. Lösg. oxydirt und mit $BaCl_2$ versetzt:	0,1476 Grm. $BaSO_4$ als Niederschlag	% 51,52 Ba	% 51,31 Ba
	0,1479 Grm. $BaSO_4$ im Filtrat gefällt	24,09 S	23,97 S
0,1720 Grm. ergaben mit Bleioxyd verbrannt:	0,0116 Grm. H_2O	6,74 H_2O	6,75 H_2O
	Bleiben übrig:	17,65 O	17,97 O
		100,00	100,00

Als späterhin noch einmal ein Filtrat von frisch bereiteter und mit kohlensaurem Baryt neutralisirter Wackenroder'scher Lösung unter starker Abkühlung mit Alkohol versetzt wurde, bestand der sofort abfiltrirte und bei höherer Temperatur getrocknete Niederschlag unmittelbar aus reinem, wasserfreien, unterschwefligsauren Baryt, BaS_2O_3:

Angewandt.	Gefunden.		Berechnet.
0,6337 Grm. getrockn. Salz ergaben mit Chlor in alk. Lösung oxydirt und mit $BaCl_2$ versetzt:	0,6137 Grm. $BaSO_4$ als Niederschlag	% 55,18 Ba	% 55,02 Ba
	0,6033 Grm. $BaSO_4$ im Filtrat gefällt	25,57 S	25,70 S
	Es bleiben übrig:	19,25 O	19,28 O
		100,00	100,00

Es scheint mir zweckdienlich zu sein, hier noch einer Beobachtung von Stingl und Morawski (a. a. O. S. 90) zu gedenken, welche ebenfalls die Ueberführung eines tetrathionsauren Salzes in ein unterschwefligsaures veranschaulicht. Die genannten Forscher geben nämlich an, dass der durch Neutralisation mit kohlensaurem Kalk in der Wackenroder'schen Lösung entstandene tetrathionsaure Kalk durch Einleiten von Schwefelwasserstoff „sogleich zerlegt" werde, und zwar entstehe „hauptsächlich unterschwefligsaurer Kalk". Sie erklären diesen Vorgang in der Weise, dass Calciumsulfhydrat

sich neben tetrathionsaurem Kalk gebildet habe und nun auf folgende Art weiter reagire:

$$CaS_4O_6 + CaS_2H_2 = 2\,CaS_2O_3 + S + H_2S.$$

Aus solchen directen und indirecten Beobachtungen geht deutlich hervor, dass das Tetrathionsäuremolekül sich zunächst in 2 Mol. unterschwefliger Säure spaltet, wozu es zweier Atome Wasserstoff bedarf; resp. dass ein Molekül unterschwefligsauren Baryts und ein Molekül freier unterschwefliger Säure gebildet wird. Dieses letztere erleidet schnell eine Zersetzung und führt dadurch, wie wir jetzt sehen werden, den weiteren Verlauf und das Ende der ganzen Reaction herbei. Auch hierfür gab die Beobachtung der sich mehr und mehr zersetzenden Barytsalzlösung eine Reihe von Anhaltspunkten.

Wir haben gesehen, dass der von der wieder klar gewordenen, nun sauer reagirenden Flüssigkeit abfiltrirte Bodensatz hauptsächlich aus unterschwefligsaurem Baryt bestand. Nach kurzer Zeit beginnt das anfangs klare Filtrat sich von Neuem zu trüben und dabei einen intensiven Geruch nach schwefliger Säure zu entwickeln. Nach kurzer Zeit entsteht eine zweite Ablagerung von Barytsalzen und Schwefel, von letzterem in reichlicheren Mengen, als das erste Mal, während die Lösung sich wieder klärt. Diese Erscheinungen kann man sich mehrmals wiederholen sehen, wenn man die ausgeschiedenen Produkte jedes Mal, wenn die Lösung klar geworden ist, abfiltrirt. Es zeigt sich, dass der Gehalt an Basis, welchen die Lösung ursprünglich besass, immer geringer wird, indem sich Barytsalze abscheiden. Nach langer Zeit verschwindet er sogar gänzlich aus der Flüssigkeit. Die dadurch in der letzteren hervorgerufene zunehmende Veränderung des Verhältnisses von Ba : S ergiebt sich deutlich aus den folgenden Versuchen, welche mit der von Zeit zu Zeit abfiltrirten Lösung angestellt wurden.

Dasselbe Volum Flüssigkeit ergab mit Chlor in alkal. Lösung oxydirt und mit $BaCl_2$ versetzt:

Zeitpunkt nach der Neutralisation.	SO_4Ba als unmittelb. Niederschl. erhalt.	Entspr. Menge $S_{(a)}$	SO_4Ba im Filtrat mit $BaCl_2$ gefällt.	Entspr. Menge $S_{(b)}$	Verhältn. von $S_{(a)} : S_{(b)}$	Daraus result. Verhältn. von Ba : S
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.		
Unmittelbar nach der Neutralisation der frisch bereiteten Säure	1,0306	0,1415	3,2293	0,4434	1 : 3,133	1 : 4,133
Nach 2 Wochen	0,4191	0,0575	1,3979	0,1919	1 : 3,335	1 : 4,335
Nach $3^1/_2$ Woch.	0,2995	0,0411	1,2020	0,1650	1 : 4,015	1 : 5,015
Nach 6 Wochen	0,1544	0,0212	0,9403	0,1291	1 : 6,089	1 : 7,089
Nach 8 Monaten	Spuren	Spuren	?	?	—	—

Aber auch die Beschaffenheit des abfiltrirten Bodensatzes ändert sich mit der Zeit. Während in dem nach 5—6 Tagen zuerst ausgeschiedenen Produkt hauptsächlich unterschwefligsaurer Baryt wahrgenommen wurde, untermischt mit geringen Mengen von schwefligsaurem und schwefelsaurem Baryt, auch die Schwefelabscheidung noch ziemlich gering war, nahm bei den später abgesonderten Produkten der Gehalt an schwefelsaurem Salz und an Schwefel auffallend zu. Nach acht Monaten bestanden — nach fünfmaligem Abfiltriren im Ganzen — die Ablagerungen der letzten 4 Monate nur noch aus schwefelsaurem Baryt und aus Schwefel, während die Lösung neben Spuren von Basis nur noch freie schweflige Säure enthielt. Dieses ist das Ende des Zersetzungsprocesses, welchen die Wackenroder'sche Lösung durch kohlensauren Baryt erleidet. Durch Erwärmen kann man denselben sich schneller vollziehen sehen; man erhält aber kein für die Beobachtung geeignetes Bild der einzelnen Stadien der Zersetzung. Ebenso schnell scheint nach den Beobachtungen von Takamatsu und Smith dieser Process unter der Einwirkung tief eingreifender Mittel, wie durch die Einwirkung der alkalischen Hydroxyde, vor sich zu gehen.

Fassen wir nun unsere Beobachtungen zusammen, so erhalten wir folgende Resultate:

Die Wackenroder'sche Lösung, welche nach den Untersuchungen von Takamatsu und Smith aus Peutathionsäure besteht, spaltet unter dem Einfluss der kohlensauren Erdalkalien Schwefel ab und geht quantitativ in die wässrige Lösung eines tetrathionsauren Salzes über. Diese erleidet, längere Zeit sich selbst überlassen, schneller noch durch Erwärmen, eine tiefer eingreifende Zersetzung, bei welcher Schwefel, unterschwefligsaure, schwefligsaure und schwefelsaure Salze auftreten. Die Endprodukte der Reaction sind Schwefel, schwefelsaure Salze und schweflige Säure. Und zwar ist es sehr wahrscheinlich, dass der Zersetzungsprocess des zunächst gebildeten, tetrathionsauren Salzes sich in der Weise vollzieht, dass 1 Molekül Tetrathionsäure sich unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in 2 Moleküle unterschwefliger Säure spaltet, von denen das eine, an die betreffende Base gebunden, eine Zeit lang bestehen kann, während das Molekül freier Säure, unter Abscheidung von 1 Atom Schwefel in Schwefligsäure verwandelt und zu Schwefelsäure oxydirt wird, welch letztere das bis dahin noch nicht veränderte, unterschwefligsaure Salz unter weiterer Schwefelabspaltung in schwefelsaures Salz und freie schweflige Säure verwandelt.

Diese Resultate werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

I.		$S_5O_6H_2 + CO_3Ba = S_4O_6Ba + CO_2\uparrow + H_2O + S\downarrow$
II.	a.	$S_4O_6Ba + H_2O = S_2O_3Ba + S_2O_3H_2 + O$
	b.	$S_2O_3Ba + S_2O_3H_2 + O = S_2O_3Ba + SO_3H_2 + S + O$
		$S_2O_3Ba + SO_3H_2 + S + O = S_2O_3Ba + SO_4H_2 + S$
		$S_2O_3Ba + SO_4H_2 + S = SO_4Ba + SO_3H_2 + 2S$

Da die so gewonnene, tetrathionsauren Baryt enthaltende Flüssigkeit sich weder concentriren, noch überhaupt unverändert aufbewahren lässt, auch auf Zusatz von Alkohol kein tetrathionsaures Salz erhalten wird, kurz, da die-

selbe sich in einer Reihe von Punkten von den auf anderem Wege erhaltenen tetrathionsauren Salzen wesentlich unterscheidet, so liegt die Vermuthung nahe, dass die beiden Tetrathionsäuren nicht identisch sind. Um dieselben einer genaueren Vergleichung unterziehen zu können, erschien es nothwendig, aus der neutralisirten Wackenroder'schen Lösung Salze zu gewinnen, und da keine neutralen erhalten werden konnten, so wurde ein Versuch gemacht, saure, tetrathionsaure Salze darzustellen, indem ein bestimmtes Volumen neutralisirter Wackenroder'scher Lösung mit ebenso viel freier Säure versetzt, und das klare Filtrat eingedampft wurde.

Leider musste ich im August vorigen Jahres diese Untersuchungen vorläufig abbrechen. Die Veröffentlichung der oben erwähnten Arbeit „über Pentathionsäure" von V. Lewes veranlasst mich aber schon heute an dieser Stelle anzugeben, dass es mir bereits vor einem Jahre gelungen ist, eine Reihe gut ausgebildeter Salze von sehr eigenthümlichem Verhalten auf dem eben angedeutetem Wege darzustellen.

Lewes concentrirte mit Barytwasser, resp. verdünnter Kalilauge, halb neutralisirte Wackenroder'sche Lösung längere Zeit über Schwefelsäure im Vacuum und erhielt auf diese Weise mehrere krystallisirende Produkte. Er fand, dass zuerst tetrathionsaure Salze, dann ein Gemisch von tetrathionsauren und pentathionsauren Salzen und endlich wirkliche, pentathionsaure Salze sich ausschieden. Er stellte so pentathionsauren Baryt von der Zusammensetzung: $BaS_5O_6 + 3H_2O$ und pentathionsaures Kali von wechselnder Zusammensetzung: $K_2S_5O_6$; $K_2S_5O_6 + H_2O$; $K_2S_5O_6 + 2H_2O$ dar.

Anfangs bemühte ich mich ebenfalls ein Barytsalz zu gewinnen. Da aber das halb neutralisirte Filtrat nicht ohne Trübung eingedampft werden konnte, so wurde der Versuch gemacht, Salze mit schwächerer Basis darzustellen. Dies gelang ausgezeichnet.

Neutralisirt man die Wackenroder'sche Lösung, ohne vorher den Schwefel abzuscheiden, mit frisch gefälltem, kohlensaurem Zink — es gelingt dies in der Kälte nicht vollständig — und setzt ein gleiches Volumen freier Säure

zu der von Schwefel und kohlensaurem Zink mit Leichtigkeit durch Filtration befreiten Lösung, so erhält man, nachdem man den neu hinzugekommenen, sich nun ebenfalls ohne Schwierigkeit abscheidenden Schwefel abfiltrirt hat, eine sauer reagirende klare Flüssigkeit. Sie besitzt einen schwachen, eigenthümlich prickelnden Geruch und erleidet beim Aufbewahren während längerer Zeit keine wesentliche Veränderung. Kocht man eine kleine Menge im Probirrohr stark ein, so tritt ein Moment ein, in welchem der einen Stich in's Gelbliche zeigende, übrigbleibende, klare Tropfen, sich mit explosionsartiger Heftigkeit in Schwefel, Schwefel-Zinksalze, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zerlegt. Dampft man dagegen die Lösung bei sehr niedriger Temperatur einige Tage auf dem Wasserbade ein, so erhält man ohne Zersetzungserscheinungen eine syrupdicke Flüssigkeit. Diese erstarrt beim Erkalten nicht von selbst, wohl aber, wenn man sie im Vacuum weiter concentrirt, zu einer krystallinischen Masse, welche, durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit, ein weisses, nicht zerfliessliches Salz darstellt.

Dieses Zinksalz löst sich leicht in Wasser, ohne eine Spur von Rückstand zu hinterlassen, auf und reagirt stark sauer. Die einzelnen Krystalle sind unter dem Mikroskop vollkommen durchsichtig, aber etwas gelblich gefärbt und zeigen nur gering entwickelte Spaltungsrichtungen. Sie sind wahrscheinlich rhombisch.

Ein Didymsalz liess sich analog dem Zinksalz darstellen. Es scheidet sich in kleinen, harten, sandig sich anfühlenden, durchsichtigen, rosenrothen Krystallen aus der Mutterlauge aus. Dieselben besitzen stark spiegelnde Flächen und gehören wahrscheinlich ebenfalls dem rhombischen System an. Dieses Salz löst sich wie das Zinksalz in Wasser ohne Rückstand zu hinterlassen auf, aber nicht so leicht wie jenes und reagirt ebenfalls sauer. Versetzt man die wässrige Lösung derselben mit Alkohol, so fällt ein röthliches Pulver in grossen Mengen nieder. Auf Zusatz von wenig Alkohol entstehen rosenrothe, rosettenförmig gruppirte Nadeln von grosser Schönheit.

Das Mangansalz lässt sich ebenfalls mit Leichtigkeit auf obigem Wege gewinnen. Es bildet ein blassrothes, in Wasser leicht und ohne Zersetzung lösliches, sauer reagirendes, aber, im Gegensatz zu den vorigen Salzen, etwas zerfliessliches Krystallpulver.

Die Salze lassen sich unverändert aufbewahren, zerfallen aber schon unter 100° C., wobei sie Schwefel abspalten und schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, letzteren in beträchtlichen Mengen, entwickeln.

Sie sind jedenfalls nicht mit einem der von Lewes gefundenen Körper, welche keinen Schwefelwasserstoff bei ihrer Zersetzung liefern, identisch.

Ich gedenke die Zusammensetzung dieser Verbindungen binnen Kurzem festzustellen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im Juli 1881.

Ueber die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber;

von

Th. Curtius.

(Vorläufige Mittheilung.)

Bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber entstehen drei stickstoffhaltige, sehr charakteristisch von einander verschiedene Säuren. Sie sind in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich und werden aus ihren alkalischen Lösungen durch Salzsäure gefällt.

Die erste derselben: (α) $C_9H_9NO_3$, bei 186,5° schmelzend und in grossen monoklinen Prismen krystallisirend, ist die von Dessaignes[1]) auf diesem Wege erhaltene Hippursäure. Sie ist mit der aus dem thierischen Organismus abgeschiedenen Hippursäure in jeder Beziehung identisch.

Die zweite (β) Säure: $C_{11}H_{12}N_2O_3$, bei 206,5° schmel-

---

[1]) Compt. rend. 37, 251.

zend, krystallisirt in rhombischen, seideglänzenden Blättchen. Sie ist in siedendem Chloroform unlöslich und lässt sich durch diese Eigenschaft von der Hippursäure, welche darin, wenn auch schwierig, löslich ist, trennen. Wie die Hippursäure sich durch Kochen mit Säuren unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser in 1 Molekül Benzoësäure und 1 Molekül Glycocoll spaltet und daher als Benzoylglycocoll betrachtet wird, so zerfällt die (β) Säure beim Kochen mit Salzsäure unter Aufnahme von 2 Moleküle Wasser quantitativ in 1 Molekül Benzoësäure und 2 Mol. Glycocoll. Sie lässt sich daher als Hippurylglycocoll ansprechen:

$$\underbrace{CH_2\,NH\,(CH_2\,NH\,(C_6H_5\,CO)\,CO)\,COOH}_{\text{Hippurylglycocoll}} + 2\,H_2O = 2\,CH_2\,NH_2\,COOH + C_6H_5\,COOH.$$

Die dritte (γ) Säure: $C_{10}H_{12}N_3O_4$, [sich gegen 240° ohne zu schmelzen schwärzend], scheidet sich scheinbar amorph ab, löst sich aber unter dem Mikroskop in strahlenförmig gruppirte Krystallnadeln auf, welche eine Länge von kaum 0,004 Mm. erreichen und scheinbar isotrop sind. Sie ist in siedendem absolutem Alkohol und Chloroform unlöslich und lässt sich so von den beiden anderen Säuren trennen. Beim Kochen der (γ) Säure mit Salzsäure wird ebenfalls Benzoesäure und Glycocoll gebildet. Neben letzterem scheidet sich in der salzsauren Lösung eine sehr charakteristisch in kleinen Sternen krystallisirende, in Wasser lösliche Substanz aus, welche zu isoliren mir bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Ich hoffe über diese Verbindungen bald ausführlich berichten zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im August 1881.

Ueber Aethylenäther des Phenols und der Nitrophenole;

von

A. Weddige.

I. Bromäthylenphenyläther, Bromäthylennitrophenyläther und einige Derivate derselben.

Vor einiger Zeit habe ich in einer vorläufigen Notiz[1]) mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf die Alkalisalze des *o*- und *p*-Nitrophenols, je nachdem ein oder zwei Moleküle dieser Salze an der Reaction betheiligt sind, zwei verschiedene Körper erhalten werden, deren Entstehung durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht wird:

I.

$$C_2H_4Br_2 + C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ONa\end{cases} = NaBr + C_2H_4\begin{cases}Br\\OC_6H_4NO_2\end{cases}.$$

II.

$$C_2H_4Br_2 + 2\,C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ONa\end{cases} = 2\,NaBr + C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}.$$

Versuche, welche seitdem mit den Alkalisalzen von anderen hydroxylhaltigen Substanzen[2]) der aromatischen Reihe angestellt wurden, haben mir gezeigt, dass auch hier ganz analoge Reactionen eintreten, und dass unter geeigneten Bedingungen den obigen entsprechende Verbindungen erhalten werden.

Ich habe daher einige dieser Körper nebst ihren Derivaten dargestellt und dabei hauptsächlich die der Orthoreihe angehörenden Produkte genauer studirt, da es mir nicht ohne Interesse zu sein schien, festzustellen, ob aus denselben die den Orthoverbindungen eigenthümlichen Condensationsprodukte erhalten werden können.

Die bromhaltigen Verbindungen, welche als Phenyläther

---

[1]) Dies. Journ. [2] **21**, 127.

[2]) Siehe auch Koelle, über Naphtolderivate: Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 1953.

resp. als substituirte Phenyläther des Glycolbromhydrins anzusehen sind, wurden in der vorläufigen Mittheilung Bromäthylorthonitrophenol u. s. w. genannt; statt dessen habe ich die Bezeichnung Bromäthylenphenyläther u. s. w. gewählt, um sie von den entsprechenden Aethern des Aethylidens, mit deren Darstellung ich ebenfalls beschäftigt bin, zu unterscheiden.

Vorliegende Abhandlung enthält die Beschreibung der Bromäthylenäther und einer Anzahl ihrer Abkömmlinge; ich behalte mir vor, einige andere, deren Untersuchung noch nicht ganz beendet ist, so wie die zweite Reihe von Aethern in einer späteren Mittheilung zu besprechen.

Bromäthylenphenyläther $C_2H_4\begin{cases}Br\\OC_6H_5\end{cases}$.

Die Einwirkung von Aethylenbromid auf Phenolkalium wurde bereits von Burr (Zeitschr. f. Chem. N.-F., 5, 165) und ausserdem von Lippmann (ebend. 5, 447) studirt. Dieselben erhitzten 1 Molekül Aethylenbromid mit 2 Molekülen des Phenolsalzes und beobachteten desshalb nur die Bildung von Aethylendiphenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{cases}$, während bei Anwendung gleicher Moleküle nicht nur dieser, sondern gleichzeitig der bromhaltige Aether gebildet wird.

Zu seiner Darstellung werden Aethylenbromid und Phenolnatrium (die Natriumsalze geben eine viel grössere Ausbeute an Bromverbindungen, als die Kaliumsalze, wie durch mehrfache Versuche festgestellt wurde) in dem eben angegebenen Molecularverhältniss in Alkohol gelöst, und 3—4 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Die vom ausgeschiedenen Bromnatrium abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Destillation vom Alkohol befreit, das zurückbleibende halberstarrende Produkt zuerst mit Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und darauf mit Wasserdämpfen destillirt. Anfangs geht hierbei nur der Bromäther als farbloses Oel über, während der mit Wasserdämpfen viel schwerer flüchtige Aethylendiphenyläther grösstentheils in der Retorte zurückbleibt. Sobald eine Probe des übergehenden Oels anfängt

zu erstarren, hört man auf zu destilliren, und unterwirft das übergegangene Produkt so oft einer neuen Destillation mit Wasserdämpfen, bis auch die letzten Tropfen flüssig bleiben. Der vom Wasser getrennte, zuerst flüssige Körper erstarrt in Eis gestellt sofort zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche, nachdem durch Pressen zwischen Fliespapier eine geringe Menge nicht erstarrenden Oels, wahrscheinlich Aethylenbromid, entfernt ist, auch bei gewöhnlicher Temperatur fest bleibt.

Die Analyse des Produktes gab Zahlen, welche der Formel $C_6H_5OC_2H_4Br$ entsprechen.

0,3574 Grm. Subst. gaben 0,620 Grm. CO_2 und 0,1505 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
C_8	47,76	47,54
H_9	4,48	4,66
O	7,96	—
Br	39,80	—

Der Bromäthylenphenyläther bildet farblose Krystalle von höchst charakteristischem Geruch. Er schmilzt bei 39° und siedet zwischen 240° und 250°, jedoch nicht ohne Zersetzung, sondern unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Er ist sehr wenig in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus der Lösung des letzteren wird er in grösseren Krystallen erhalten.

Es wurde die Einwirkung von Ammoniak und o-Nitrophenolkalium auf den Aether studirt.

Imidodiäthylenphenyläther. $HN\begin{matrix}C_2H_4OC_6H_5\\C_2H_4OC_6H_5\end{matrix}$.

Das bromwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht durch Erhitzen von Bromäthylenphenyläther mit alkoholischem Ammoniak auf 100—120°. Beim Behandeln des vom Alkohol befreiten Produktes mit Wasser geht nur Bromammonium in Lösung, während das sehr schwer lösliche Salz der Base zurückbleibt. Dasselbe liefert durch Erhitzen mit Natronlauge die freie Base in Gestalt eines dickflüssigen Oeles, welches stark basische Eigenschaften besitzt und in Berührung mit Säuren sehr leicht Salze bildet. Von diesen ist nur das essigsaure Salz leicht, die übrigen sind schwer löslich in Wasser,

so dass in der essigsauren Lösung durch Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und chromsaures Kali sofort Niederschläge entstehen. Die Zusammensetzung der Base wurde durch die Analyse des bromwasserstoffsauren und salzsauren Salzes festgestellt.

Bromwasserstoffsaurer Imidodiäthylenphenyläther, $(C_6H_5OC_2H_4)_2NH.HBr$.

Krystallisirt aus heissem Wasser, oder besser aus Alkohol in schönen, seideglänzenden, farblosen Nadeln, welche ungefähr bei 216° unter Bräunung schmelzen. Das Salz wird durch Alkalien und auch durch wässeriges Ammoniak zerlegt, während alkoholisches ohne Einwirkung auf dasselbe ist. Daher erklärt es sich, dass in dem ursprünglichen Produkte, trotz Anwesenheit von überschüssigem Ammoniak, nicht der freie Imidodiäthylenphenyläther, sondern das Salz desselben vorhanden war.

Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Produktes gab Zahlen, welche der obigen Formel ensprechen:

0,2431 Grm. Subst. gaben 0,505 Grm. CO_2 und 0,1343 Grm. H_2O.

0,121 Grm. Subst. gaben bei einer Brombestimmung nach Carius 0,02917 Grm. Br.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	192	50,86	56,58
H_{20}	20	5,91	6,12
Br	80	23,69	24,05
N	14	4,23	—
O_2	32	9,36	—
	338	99,99	

Salzsaurer Imidodiäthylenphenyläther. $(C_6H_5OC_2H_4)_2NH.HCl$.

Durch Behandlung der freien Base mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Wasser dargestellt, bildet dies Salz ebenfalls seideglänzende, farblose Nadeln, welche bei 213° schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in Wasser und wird aus der Lösung des essigsauren Salzes in Gestalt eines weissen, käsigen Niederschlages gefällt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2845 Grm. Substanz gaben 0,6792 Grm. CO_2 und 0,182 Grm. H_2O. — Zur Chlorbestimmung wurde das Salz durch Kochen mit Ammoniak zerlegt, von der Base abfiltrirt, und aus dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat das Chlor gefällt.

0,4162 Grm. Substanz gaben so: 0,193 Grm. AgCl und 0,0085 Grm. Ag.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	192	65,4	65,1
H_{20}	20	6,8	7,08
Cl	35,5	12,06	11,80
N	14	—	—
O_2	32	—	—
	293,5		

Das salpetersaure Salz krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei 197° schmelzen. Es zeichnet sich ebenfalls durch seine Schwerlöslichkeit im Wasser aus.

Das chromsaure Salz, welches durch chromsaures Kali aus der essigsauren Lösung als ein Niederschlag von dem Aussehen des chromsauren Bleis gefällt wird, krystallisirt aus heissem Wasser in dunkelgelben, atlasglänzenden Blättchen, welche an der Luft braun werden. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es unter Entstehung von Chromoxyd zersetzt.

Das schwefelsaure Salz, welches nächst dem essigsauren in Wasser am leichtesten löslich ist, bildet schöne, perlmutterglänzende, farblose Blättchen.

Das essigsaure Salz wird beim Eindampfen der Lösung als eine strahlige, krystallinische Masse erhalten.

Eine primäre Base scheint bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromäthylenphenyläther nicht zu entstehen, denn sie konnte auch bei Anwendung von viel überschüssigem Ammoniak in dem Produkte nicht aufgefunden werden.

Aethylenphenylorthonitrophenyläther.

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6N_5\end{cases}$$

entsteht durch Erhitzen von gleichen Molekülen des Bromäthylenphenyläthers und Orthonitrophenolkalium im geschlossenen Rohre auf 120°—130°. Er krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem er ziemlich schwer löslich ist, in kleinen,

farblosen, bei 86° schmelzenden Prismen. Dieselbe Verbindung kann durch Erhitzen des später beschriebenen Bromäthylen-orthonitrophenyläthers mit Phenolkalium dargestellt werden.

Bromäthylenorthonitrophenyläther,

$$C_2H_4\begin{cases}Br\\OC_6H_4NO_2\end{cases}.$$

Zur Darstellung desselben werden gleiche Moleküle Orthonitrophenolnatrium und Aethylenbromid, in der hinreichenden Menge Alkohols gelöst, so lange am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt, bis die intensiv rothe Farbe des Nitrophenolsalzes verschwunden ist. Bei Anwendung von 100 Grm. Salz und 120 Grm. Aethylenbromid sind zehn bis zwölf Tage erforderlich, um die Reaction zu beenden. Das Produkt, ein Gemenge von Bromäther, Aethylendiorthonitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, Bromkalium und freiem Nitrophenol, welches letztere in ziemlich beträchtlichen Mengen entsteht, wird erhitzt und von dem ungelösten heiss filtrirt. Das Filtrat enthält ausser freiem Nitrophenol, unzersetztem Aethylenbromid und geringen Mengen der Dinitroverbindung, nur den Bromäther, während Aethylendinitrophenyläther und Bromkalium auf dem Filter zurückbleiben. Nachdem das Filtrat durch Destillation von Alkohol befreit ist, wird das zurückbleibende Oel zur Entfernung des unzersetzten Aethylenbromids und des Nitrophenols längere Zeit mit kohlensaurem Natron gekocht und dann das allmählich krystallinisch erstarrende Produkt nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier mit Aether behandelt; es löst sich hierbei nur der Bromäther, welcher nach dem Verdunsten des Aethers durch Umkrystallisiren aus Alkohol, am besten unter Zusatz von etwas Thierkohle, vollständig rein erhalten wird. Zu verschiedenen Malen wurde bei dem eben beschriebenen Processe ausser dem Bromäthylenorthonitrophenyläther noch eine andere, ebenfalls in Aether leicht lösliche Substanz erhalten, welche bei 117° schmilzt und in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Dieselbe sinkt, in Alkohol suspendirt, viel weniger leicht zu Boden, als der

schwerere Bromäther und wird daher am besten auf mechanischem Wege, durch Schlämmen von demselben getrennt. Die Verbindung ist ein Nitrokörper, welcher mit Zinn und Salzsäure ein bei 98—100° schmelzendes Reductionsprodukt liefert. Die Untersuchung ist noch nicht beendet, und werde ich daher erst später darüber berichten können. Die Analyse des Bromäthylenorthonitrophenyläthers gab folgende Zahlen:

0,4495 Grm. Subst. gaben 0,6395 Grm. CO_2 und 0,142 Grm. H_2O.
0,456 Grm. Subst. gaben 23,4 Ccm. N bei 760 Mm. Bar. und 23°.

		Berechnet.	Gefunden.
C_8	92	39,02	38,8
H_8	8	3,25	3,5
N	14	5,65	5,78
Br	80	32,52	—
O_3	48	19,56	—
	242	100,00	

Die Bromverbindung krystallisirt aus Alkohol und Aether in grossen, dicken Prismen, welche hellgelb gefärbt sind, und bei 43,5° schmelzen. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, dagegen löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Mit Wasserdämpfen ist sie, wenn auch schwer flüchtig.

Amidoäthylenorthonitrophenyläther,

$$C_2H_4\begin{cases}NH_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}.$$

Zur Darstellung desselben wird der Bromäther mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 100—120° erhitzt. Das Produkt wird zunächst durch Verdunsten vom Alkohol befreit, zur Entfernung des Bromammoniums mit heissem Wasser gewaschen und die zurückbleibende, dunkelrothe, krystallinische Masse mit concentrirter Salzsäure behandelt. Der Amidoäthylenorthonitrophenyläther geht dabei in Lösung, während das schwer lösliche salzsaure Salz des gleichzeitig entstandenen Imidodiäthylenorthonitrophenyläthers zurückbleibt. Aus dem Filtrat wird die Verbindung durch Ammoniak gefällt, nach dem Trocknen nochmals zur Entfernung einer geringen Menge der Imidoverbindung in Aether gelöst,

und nach dem Verdunsten desselben aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2675 Grm. Subst. gaben 0,515 Grm. CO_2 und 0,135 Grm. H_2O.

		Berechnet.	Gefunden.
C_8	96.	52,71	52,5
H_{10}	20	5,46	5,6
N_2	28	15,42	—
O_3	48	26,41	—
	185	100,00	

Der Amidoäther krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Blättchen, aus Aether und Benzol in ziemlich grossen, durchsichtigen Tafeln von prachtvoll zinnoberrother Farbe. Er schmilzt bei 72—73°. Er ist schwer löslich in Wasser auch in siedendem, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und siedendem Benzol. Die Lösungen in Alkohol und Aether sind nicht roth, sondern hellgelb gefärbt, so dass ein mit der ätherischen Lösung getränktes Papier gelb erscheint, und allmählich durch Verdunstung des Aethers zinnoberroth wird. Der Amidoäther ist eine schwache Base; mit concentrirten Säuren entstehen gelbe Lösungen, welche bereits durch Wasser zersetzt werden.

Wird der Amidoäther mit Zinn und Salzsäure reducirt, so krystallisirt aus der vom Zinn befreiten Lösung das salzsaure Salz der Base, $C_2H_4\begin{cases}NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$ in langen, glänzenden Nadeln. Die Lösung färbt sich schon beim Eindampfen an der Luft intensiv roth; versetzt man sie mit einem Oxydationsmittel z. B. Eisenchlorid, so wird sie tief dunkelroth und erstarrt allmählich zu einem Brei von grünschillernden Krystallen, welche mit rother Farbe in Wasser löslich sind. Mit der Untersuchung dieses Oxydationsproduktes bin ich noch beschäftigt.

Imidodiäthylenorthonitrophenyläther,
$(C_6H_4(NO_2).OC_2H_4)_2.NH$.

Das salzsaure Salz dieser Base, dessen Entstehung bereits beschrieben wurde, krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in kleinen, schwach gelb gefärbten Nadeln, welche bei 191—92° schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2342 Grm. Subst. gaben 0,4263 Grm. CO_2 und 0,1069 Grm. H_2O, entsprechend der Formel: $(C_6H_4(NO_2)OC_2H_4)_2NH.HCl$.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	192	50,06	49,75
H_{18}	18	4,69	5,03
N_5	42	10,95	—
Cl	35,5	9,26	—
O_6	96	25,04	—
	383,5	100,00	

Die freie Base, durch Zersetzung des Salzes mit Natronlauge dargestellt, bildet in Alkohol leicht lösliche gelb gefärbte Krystalle.

Benzoylamidoäthylenorthonitrophenyläther,

$$C_2H_4\begin{cases}NHCOC_6H_5\\OC_6H_4NO_2\end{cases}.$$

Wird ein Molekül des Amidoäthylenorthonitrophenyläthers mit einem Molekül Benzoylchlorid erwärmt, so vereinigen sich beide Substanzen unter Entwicklung von Salzsäure zu einem braungelben Körper, welcher anfangs zähe ist, beim längeren Stehen mit Wasser fest und hart wird. Derselbe wurde zur Entfernung der in kleiner Menge entstandenen Benzoësäure mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron erwärmt, und das Zurückbleibende in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge von zwei verschiedenen Substanzen, orangegelben, glänzenden Schuppen und hellgelben, langen Nadeln. Der orangegelb gefärbte Körper zeigte sich am schwersten löslich in Alkohol, während der gelbe von Benzol und Aether schwerer gelöst wird, so dass sich die beiden Substanzen durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandlung der zuerst ausgeschiedenen Krystalle mit Aether oder Benzol von einander trennen lassen.

Der orangegelbe Körper ist nach der Analyse ein Amidoäther, in welchem ein Atom Amidwasserstoff durch Benzoyl ersetzt ist, während die gelben Nadeln zweimal Benzoyl enthalten.

0,4041 Grm. Subst. gaben 0,9281 Grm. CO_2 u. 0,1847 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{15}	62,94	63,12
H_{14}	4,89	5,07
N_2	9,79	—
O_4	22,38	—
	100,00	

Die Benzoylverbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen, orangegelben, glänzenden Blättchen, welche bei 94—95° schmelzen. Sie zeigt sich gegen Säuren und Alkalien indifferent. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure verhält sie sich, wie die Orthoamidonitroverbindungen des Benzol- und seiner Homologen, in welchem ein Amidwasserstoff durch ein Säureradikal ersetzt ist, sie spaltet unter gleichzeitiger Reduction des Nitryls Wasser ab und bildet ein Condensationsprodukt, den

Anhydrobenzoylamidoäthylenorthoamidophenyläther, $C_2H_4\left\{\begin{matrix} N \\ O\,C_6H_4N \end{matrix}\right\}H.C_7H_5$.

Derselbe wird aus dem vom Zinn befreiten Produkt mit Natronlauge gefällt, mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die Analyse, Verbrennung und Stickstoffbestimmung gaben Zahlen, welche der obigen Formel entsprachen.

0,2813 Grm. Subst. gaben 0,7798 Grm. CO_2 und 0,155 Grm. H_2O.

0,165 Grm. Substanz gaben 18 Ccm. N bei 750 Mm. Bar. und 23° = 0,02 Grm. N.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{15}	75,62	75,36
H_{14}	5,85	6,03
N_2	11,76	12,12
O	6,87	—
	100,00	

Die Anhydroverbindung bildet schwach violett gefärbte, glänzende Schuppen, welche bei 149—151° schmelzen. Sie krystallisirt am besten aus heissem Benzol. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich; vom Wasser wird sie nur in geringen Mengen aufgenommen. Sie zeigt stark basische

Eigenschaften und verbindet sich leicht mit Säuren. Die Lösung des schwefelsauren Salzes wird durch Eisenchlorid oder chromsaures Kali sofort in eine kirschrothe Flüssigkeit umgewandelt.

Ob dem Anhydrid die Formel $C_2H_4\left\{\begin{matrix}NH-\\OC_6H_4N=\end{matrix}\right\}C_7H_5$, oder $C_2H_4\left\{\begin{matrix}N=\\OC_6H_4NH\end{matrix}\right\}C_7H_5$, zukommt, muss noch unentschieden bleiben.

Dibenzoylamidoäthylenorthonitrophenyläther,

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}COC_6H_5\\COC_6H_5\end{matrix}\right.\\OC_6H_4NO_2\end{matrix}\right.$$

Seine Bildung neben der Monoverbindung wurde bereits beschrieben. Er entsteht ausschliesslich beim Behandeln von Amidoäthylenorthonitrophenyläther mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid. Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Körpers gab folgende Zahlen:

0,2713 Grm. Subst. gaben 0,6745 Grm. CO_2 und 0,118 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{22}	67,69	67,7
H_{18}	4,62	4,7
O_5	20,52	—
N_2	7,17	—
	100,00	

Die Dibenzoylverbindung bildet gelbe bei 121—122° schmelzende Nadeln, welche löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser sind. — Ein krystallisirbares Reductionsprodukt habe ich nicht erhalten können.

Oxyäthylenorthoamidophenyläther,

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OC_6H_4NH_2\end{matrix}\right.$$

Von der Ansicht ausgehend, dass bei der Reduction des Oxyäthylenorthonitrophenyläthers, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OC_6H_4NO_2\end{matrix}\right.$, eine Anhydrobase, z. B. $C_2H_4\left\{\begin{matrix}O\\OC_6H_4NH\end{matrix}\right.$, entstehen könnte, habe

ich zunächst Versuche zur Darstellung dieses Nitrokörpers aus dem Bromäther gemacht. Da dieselben keine günstigen Erfolge hatten — wässriges Alkali ist nicht im Stande, das Brom zu eliminiren, während alkoholisches nicht nur das Brom, sondern auch das Nitryl angreift, wurde als Ausgangspunkt für die Gewinnung des Reductionsproduktes die Benzoësäureverbindung, $C_2H_4\begin{cases}OCOC_6H_5\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, benutzt, welche sehr leicht beim Erhitzen des Bromäthers mit einem kleinen Ueberschuss von benzoësaurem Kali und der hinreichenden Menge Alkohols auf 130°—140° entsteht. Zur Darstellung wird der Röhreninhalt zunächst vom Alkohol befreit, der Rückstand mit heissem Wasser gekocht, und die in Wasser unlösliche Verbindung durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Dieselbe bildet lange, seideglänzende Nadeln, welche bei 76°—77° schmelzen. Die Reductionsprodukte sind nach der Wahl der Reductionsmittel verschieden; es ist jedoch nicht gelungen, direct eine Anhydrobase darzustellen.

Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entsteht unter Abspaltung von Benzoësäure Oxyäthylenorthoamidophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OH\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$, während bei Anwendung von Zinkstaub und Ammoniak lediglich eine Reduction der Nitrogruppe unter Bildung der Base $C_2H_4\begin{cases}OCOC_6H_5\\OC_6H_5NH_2\end{cases}$ erfolgt.

Zur Darstellung der ersten Verbindung wird die vom Zinn befreite Lösung mit Natronlauge versetzt, die freie Base durch mehrmalige Behandlung mit Aether ausgezogen und schliesslich nach dem Verdunsten desselben aus heissem Benzol umkrystallisirt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,3053 Grm. Substanz gaben 0,6976 Grm. CO_2 und 0,1993 Grm. H_2O.

II. 0,2732 Grm. Substanz gaben 0,6283 Grm. CO_2 und 0,187 Grm. H_2O.

		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C_8	96	62,74	62,33	62,5
H_{11}	11	7,18	7,23	7,5
N	14	9,15	—	—
O_2	32	20,93	—	—
	153	100,00		

Der Oxyäthylenorthoamidophenyläther bildet schöne perlmutterglänzende, anfangs fast farblose Blättchen, welche sich allmählich braunviolett färben und bei 89°—90° schmelzen. Er ist wenig löslich in Wasser, leicht in kaltem und siedendem Alkohol, in Aether und heissem Benzol. Aus letzterem krystallisirt er am besten. Der Aether besitzt stark basische Eigenschaften und bildet auch mit schwachen Säuren Salze, welche sämmtlich leicht löslich in Wasser sind. Oxydationsmittel wandeln ihn in einen röthlichblauen Farbstoff um. Bei der Destillation mit Benzoylchlorid entsteht neben unkrystallisirbaren Produkten eine bei 102°—103° schmelzende Base, deren Untersuchung aus Mangel an Material noch nicht beendet werden konnte. Wahrscheinlich entspricht dieselbe den Anhydrobasen, welche Ladenburg aus Orthoamidophenol und Säurechloriden, resp. Anhydriden dargestellt hat.

Das durch Zinkstaub und Ammoniak entstehende Reductionsprodukt $C_2H_4\begin{cases}OCOC_6H_5\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$ wird, nachdem durch Kochen der grösste Theil des Ammoniaks entfernt ist, mit Aether ausgezogen und nach dem Verdunsten desselben in heissem wässrigen Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in fast farblosen Nadeln, welche bei 98° bis 100° schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2915 Grm. Subst. gaben 0,744 Grm. CO_2 und 0,1645 Grm. H_2O.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{15}	180	70,03	69,67
H_{15}	15	5,83	6,27
N	14	18,67	—
O_3	48	5,47	—
	253	100,00	

Die Verbindung besitzt basische Eigenschaften und bildet leicht Salze. Bei der trocknen Destillation zerfällt sie in Benzoësäure und eine neue Base, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Bromäthylenparanitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}Br\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$.

Derselbe wird, analog der Orthoverbindung, durch Erhitzen von gleichen Molekülen Aethylenbromid und Paranitrophenolnatrium dargestellt. Sobald das Verschwinden der gelben Farbe die Beendigung der Reaction anzeigt, wird die Masse heiss filtrirt, und die beim Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Bromverbindung, welche sehr rasch krystallinisch erstarrt, in der bei dem Orthoprodukt angegebenen Weise, Kochen mit kohlensaurem Natron und Behandeln mit Aether, von den übrigen Substanzen befreit. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird sie in vollkommen reinem Zustande erhalten.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,3961 Grm. Subst. gaben 0,575 Grm. CO_2 und 0,1371 Grm. H_2O.
0,536 Grm. Subst. gaben 0,3994 Grm. AgBr.

	Berechnet.	Gefunden.
C_8	39,02	39,31
H_8	3,25	3,50
Br	32,52	31,83
N	5,65	—
O	19,56	—
	100,00	

Der Bromäthylenparanitrophenyläther krystallisirt aus Alkohol in langen, fast farblosen Nadeln oder in dreiseitigen Tafeln, welche bei 63°—64° schmelzen. Er ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether und Benzol, dagegen unlöslich in Wasser.

Amidoäthylenparanitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}NH_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$.

Bildet sich neben einer geringen Menge der secundären Base beim Erhitzen des Bromäthers mit alkoholischem Ammoniak und wird, wie bei der Orthoverbindung angegeben,

gereinigt. Der Aether krystallisirt aus heissem Wasser in prachtvoll gelben, stark glänzenden Schuppen von beträchtlicher Grösse, welche das Aussehen des Jodbleies besitzen. Er löst sich ebenfalls in Alkohol, Aether und Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 108—109°. Gegen Säuren zeigt er dasselbe Verhalten wie die Orthoverbindung. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2495 Grm. Subst. gaben 0,482 Grm. CO_2 und 0,131 Grm. H_2O.

		Berechnet.	Gefunden.
C_9	96	52,71	52,5
H_{10}	20	5,46	5,6
N_2	28	15,42	—
O_3	48	26,41	—
	185	100,00	

Durch Zinn und Salzsäure wird aus dem Amidoäthylenparanitrophenyläther eine Base erhalten, welche bei der Oxydation nicht, wie die Orthoverbindung einen Farbstoff, sondern Chinon liefert.

Bromäthylenmetanitrophenyläther,

$$C_2H_4\begin{cases}Br\\OC_6H_4NO_2\end{cases}.$$

Der Aether wird analog der entsprechenden Ortho- und Paraverbindung aus Metanitrophenolnatrium und Aethylenbromid dargestellt. Bemerkenswerth ist die grössere Reactionsfähigkeit des Natriumsalzes gegen Aethylenbromid; während 40 Grm. des Ortho- und Paranitrophenolnatriums beim Kochen mit Aethylenbromid mehrere Tage zu ihrer Umsetzung gebrauchen, genügt für die Metaverbindung ein 4—5 stündiges Erhitzen.

Der Aether krystallisirt aus Alkohol in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 39° schmelzen. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Körpers gab folgende Zahlen:

0,297 Grm. Subst. gaben 0,430 Grm. CO_2 und 0,093 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
C_8	39,02	39,40
H_8	3,25	3,47
N	5,65	—
O_3	19,56	—
Br	32,52	—
	100,00	

Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht aus dem Aether eine Amidoverbindung, welche in farblosen Blättchen krystallisirt, jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Werden die drei Bromäthylennitrophenyläther in alkoholischer Lösung mit einem Alkalisalze der drei Nitrophenole erhitzt, so entstehen die sechs möglichen Aethylendinitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, welche ich in einer zweiten Mittheilung beschreiben werde.

Bei der analogen Behandlung der Bromverbindungen mit dem Kalisalze des Salicylsäureäthers, werden zunächst die Aether $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4CO_2C_2H_5\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, gebildet, welche beim Einschliessen mit Salzsäure die freien Säuren von der Zusammensetzung: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4CO_2H\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, liefern. Von Herrn E. Wagner, welcher mich bei der Ausführung der oben beschriebenen Versuche auf das eifrigste unterstützt hat, sind bereits einige dieser Körper rein dargestellt und analysirt worden. Die aus Bromäthylenorthonitrophenyläther erhaltene Säure, krystallisirt in farblosen bei 143° schmelzenden Prismen; sie bildet gelb gefärbte Salze. Aus der Paraverbindung ist eine in weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Säure, deren Schmelzpunkt bei 130° liegt, erhalten worden. Herr E. Wagner wird auch die entsprechenden Abkömmlinge der Paroxybenzoësäure und Metoxybenzoësäure darstellen, und später seine Versuche ausführlich beschreiben.

Leipzig, den 10. August 1881.

Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg;

von

H. Ritthausen.

III. Ueber die Eiweisskörper der Oelsamen:

Haselnüsse (Corylus tubulosa), Wallnüsse (Juglans regia), Candlnuts (Aleurites triloba) und Rettigsamen (Raphanus sativus).

Als Fortsetzung der Untersuchungen über Eiweisskörper von Oelsamen[1]) theile ich die der genannten Samen mit.

1) Hasel-(Lamberts-)Nüsse (Corylus tubulosa).

Die Nusskerne werden zur Gewinnung des wohlschmeckenden Oels gepresst, und die proteïnreichen Pressrückstände als Futterstoff verwendet.

Zur Untersuchung geeignetes Rohmaterial stellte ich anfänglich aus gepulverten ungeschälten Kernen durch Behandlung mit Aether dar; die unlösliche Masse wurde hierbei in die feinsten abschlemmbaren Theile (Klebermehl) und einen aus gröberen Theilchen bestehenden Abschlemmrückstand getrennt. Beim Arbeiten mit diesem Material ergab sich jedoch, dass es zufolge der Beimischung der braunen, an löslichen, tief braun gefärbten Gerbstoffen reichen Samenhaut, sich zur Darstellung reiner Proteïnsubstanzen nicht eignet; es konnte daher nur Pulver geschälter Kerne verwendet werden. Nach etwa 18stündigem Erweichen in Wasser liess sich die Samenhaut leicht ablösen; die völlig weissen Kerne wurden fein zerstossen mit Aether extrahirt, ohne dabei feine und gröbere Theile zu sondern, und der ölfreie Rückstand über SO_4H_2 getrocknet. Nur dieses Material ist zu den mitzutheilenden Untersuchungen verwandt worden.

[1]) Pflüger, Archiv f. Physiologie 19, 15—53; 21, 81—104.

In dem durch Abschlemmung in Aether aus ungeschälten Kernen erhaltenen Klebermehl waren Krystalloïde, oder andere krystallinische Gebilde unter dem Mikroskop nicht aufzufinden, es bestand die Masse vielmehr hauptsächlich aus länglich runden Körnern von wechselnder Grösse. Der hohe Gehalt an Proteïnsubstanzen darin ergiebt sich aus einer Bestimmung der in der Kaliwasserlösung enthaltenen, durch Säure fällbaren Substanz; 20,045 Grm. getrocknetes Klebermehl gaben 9,279 Grm. trocknen Niederschlages = 46,29 pCt.

Versuche mit dem fettfreien Pulver geschälter Nüsse zeigten:

1) dass durch Wasser allein eine sehr grosse Menge Eiweisssubstanz gelöst und aus der Lösung durch einige Tropfen Säure gefällt wird;
2) durch Kochsalzlösung oder Lösungen anderer Salze wohl beträchtliche Mengen gelöst, jedoch durch Verdünnung mit Wasser nicht, nur durch Zusatz von einigen Tropfen Säure gefällt werden;
3) dass Kaliwasser fast die ganze Menge dieser Stoffe auflöst.

Da die Kochsalzlösung (als 5- und 10proc. angewandt) hier sich nicht anders verhielt, als die übrigen Lösungsmittel, wandte ich sie zur Darstellung grösserer Mengen Eiweisskörper nicht weiter an.

1) Eiweisskörper aus wässriger Lösung.

Bei Zusatz von Wasser quillt das Pulver zu einer sehr voluminösen Masse, die alle Flüssigkeit aufgesogen enthält, auf; durch Pressen im feinen Leinentuche lässt sich zwar leicht eine Lösung gewinnen, doch muss die Extraction mit Wasser und das Auspressen mehrfach wiederholt, und die trübe Pressflüssigkeit nachträglich klar filtrirt werden, was sehr viel Zeit erfordert, da die Filtration sehr langsam verläuft. Deshalb extrahirte ich mit grösseren Mengen Wasser, filtrirte und wusch danach mit reinem Wasser längere Zeit, bis im Filtrat durch Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure nur eine geringe Trübung entstand. Die Filtrate

sind völlig farblos und klar; einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure[1]) bewirken Abscheidung eines farblosen flockigen Körpers, der sich rasch zu einer körnigen dichten, etwas zusammenbackenden Substanz zusammensetzt, in grosser Menge; nach Abgiessen der Fällungsflüssigkeit, Filtriren, Waschen mit wenig Wasser[2]), Behandeln mit Alkohol und Aether und Trocknen über Schwefelsäure bildet sie ein weisses körniges, etwas zusammenbackendes Pulver.

Von 14,276 Grm. bei 100° getrockneter Substanz erhielt ich bei Behandlung mit 500 Ccm. Wasser, Waschen mit der gleichen Menge und Fällung mit 8 Tropfen 10proc. Schwefelsäure 3,213 Grm. trocknen Niederschlag = 22,5 pCt., aus dem Filtrat davon durch Cu-Salzlösung allein 1,54 Grm. Fällung = 10,8 pCt., und aus dem unlöslichen, nicht völlig erschöpften Rückstande nach Behandlung mit Kaliwasser (1 Grm. KHO pro Liter) und fällen mit Säure 2,114 Grm. Proteïnsubstanz = 14,81 pCt., im Ganzen, ohne Berücksichtigung des Cu-Niederschlages, 37,3 pCt.

Die Zusammensetzung von Präparaten verschiedener Darstellungen fand ich, jedenfalls in Folge ungenügenden Waschens mit Wasser, im C- und H-Gehalt nicht ganz übereinstimmend. Die Resultate der Analysen sind folgende:

1. Präparat:

1) 0,2838 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,5118 Grm. CO_2, 0,1724 Grm. H_2O und 0,0078 Grm. Asche.

2) 0,2801 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,5014 Grm. CO_2 und 0,1685 Grm. H_2O.

3) 0,2789 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 40,54 Ccm. N = = 0,05092 Grm. N.

4) 0,8789 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,056 Grm. $BaSO_4$ = 0,00746 Grm. S.

2. Präparat:

5) 0,2940 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,5221 Grm. CO_2, 0,1749 Grm. H_2O und 0,0089 Grm. Asche.

---

[1]) Bei Zusatz etwas grösserer Mengen geht ein beträchtlicher Theil des Niederschlages in Lösung.

[2]) Da die Substanz sich in Wasser ziemlich leicht wieder löst, muss die Wassermenge zum Auswaschen möglichst beschränkt werden.

6) 0,2952 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,5272 Grm. CO_2, 0,1810 Grm. H_2O und 0,008 Grm. Asche.

7) 0,2943 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,5218 Grm. CO_2, 0,1792 Grm. H_2O und 0,0093 Grm. Asche.

8) 0,2802 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,4958 Grm. CO_2, 0,1656 Grm. H_2O und 0,0092 Grm. Asche.

Daraus werden für aschehaltige Substanz folgende Procente berechnet:

1. Präparat.

	1.	2.	3.	4.	Mittel.
C	49,18	49,18	—	—	49,18
H	6,75	6,68	—	—	6,72
N	—	—	18,21	—	18,21
O	—	—	—	—	—
S	—	—	—	0,85	0,85
Asche	2,75	—	—	—	2,75

2. Präparat.

	5.	6.	7.	8.	Mittel.
C	48,41	48,71	48,35	48,26	48,43
H	6,606	6,81	6,76	6,57	6,69
N	—	—	—	—	—
O	—	—	—	—	—
S	—	—	—	—	—
Asche	3,025	2,71	3,16	3,28	3,04

Für aschefreie Substanz:

	1. Präparat.	2. Präparat.
C	50,57	49,95
H	6,91	6,90
N	18,72	—
O	22,93	—
S	0,87	—

2) Derselbe Eiweisskörper aus Lösung in Kaliwasser.

Es wurden zwei Präparate dargestellt: a) direct aus dem Pulver entfetteter und geschälter Nüsse, und b) aus dem vorigen Präparat durch Auflösen in Kaliwasser und Fällen mit Schwefelsäure.

Die Substanz ist weniger dicht, als die aus wässriger Lösung gefällte, feinkörnig und erscheint frisch als flockige, trocken (durch Alkohol getrocknet) als feinkörnige, lose zusammenhängende lockere, völlig weisse Masse.

Die Analyse der Präparate a) und b) ergab:

a) 0,2581 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,4806 Grm. CO_2, 0,1687 Grm. H_2O und 0,0026 Grm. Asche.

0,2732 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 40,08 Ccm. N = 0,05033 Grm. N.

0,8225 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,0358 Grm. $BaSO_4$ = 0,0049 Grm. S.

b) 0,2777 Grm. bei 125° getr. Substanz gaben 0,5158 Grm. CO_2 und 0,1721 Grm. H_2O.

0,787 Grm. bei 125° getr. Subst. gaben 0,0074 Grm. Asche.

In Procenten:

	Aschehaltige Subst. a.	b.	Mittel.	Aschefreie Substanz.	Substanz 1. 1. Präp.
C	50,78	50,65	50,72	51,23	50,87
H	7,21	6,88	7,04	7,11	6,91
N	18,42	—	18,42	18,60	18,72
O	—	—	—	22,46	22,93
S	0,59	—	0,59	0,60	0,87
Asche	1,07	0,94	1,00	—	—

Zwischen den Substanzen aus wässriger und unter Zusatz von kleinen Mengen KHO bereiteten Lösungen bestehen erhebliche Unterschiede nur im C- und S-Gehalt, es ist offenbar aber nur die letztere als ganz reiner Körper anzusehen. Der hohe Gehalt an N erinnert an die auf gleiche Weise dargestellten Eiweisskörper aus süssen und bitteren Mandeln (18,70 und 18,52 pCt. für aschefreie Substanz) [1]), mit welchen er auch in anderen Eigenschaften, z. B. Löslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Kochsalzlösung und Nichtfällbarkeit daraus durch Wasser, Gehalt an S u. a. m. die grösste Aehnlichkeit zeigt, so dass die Annahme wohl berechtigt erscheint, es seien diese Eiweisskörper ein und dieselbe Substanz, und nicht vollkommen identisch mit den S-reicheren Körpern aus Lupinen, Ricinussamen, Paranüssen, Sonnenblumensamen u. a. m.

Neben dieser Eiweisssubstanz scheinen andere stickstoff-

[1]) Pflüger's Archiv 18, 239—240.

ärmere nicht vorhanden, sie also die einzige zu sein, welche in den Haselnüssen vorkommt.[1])

Ueber einige andere, in der wässrigen Lösung enthaltene und in der Fällungsflüssigkeit von der Proteïnsubstanz verbleibende Substanzen will ich nur erwähnen (mit specieller Untersuchung wollte ich mich nicht befassen), dass krystallisirbarer und nicht krystallisirender Zucker — ersterer wahrscheinlich Rohrzucker — in beträchtlicher Quantität vorhanden sind, ausserdem ein sehr stark und aromatisch (dem Thymol ähnlich) riechender Körper, welcher beim Eindampfen der wässrigen, mit Schwefelsäure versetzten Fällungsflüssigkeit mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigte.

2. Wallnüsse (Juglans regia).

Die Darstellung reiner Eiweisskörper aus diesen Samen bereitete Schwierigkeiten, die ich erst überwand, als ich nachgewiesen hatte, dass die Samenschale sehr reich an eisenbläuender Gerbsäure ist.

Aus ungeschälten, zerriebenen und mittelst Aether entfetteten Kernen erhielt ich mit Kaliwasser tief braungelb gefärbte Lösungen, welche bei Zusatz von Säuren grosse Mengen eines schmutzig gelben Niederschlages gaben, der bei Zusatz von verdünntem Eisenchlorid eine schmutzig grüne bis blaue Farbe annahm.

Es gab mit Aether abgeschlemmtes Klebermehl 58,5 pCt. über Schwefelsäure getrocknete (aus der Lösung in Kaliwasser durch Schwefelsäure gefällte) Eiweisssubstanz, deren N-Gehalt gefunden wurde 16,76 pCt. (ohne Correction für Asche) und sich gegen Eisenchlorid wie angegeben verhielt.

Wasser oder Salzwasser löste aus diesem Klebermehl nichts auf.

Beim Behandeln mit verdünntem Barytwasser färbte sich das Klebermehl, noch mehr aber der beim Abschlemmen mit Aether verbliebene Rückstand schön violettblau,

---

[1]) Dumas und Cahours hatten (dies. Journ. 28, 443) für die von ihnen dargestellte Proteïnsubstanz aus Haselnüssen die Zusammensetzung gefunden: C 50,73; H 6,95; N 18,76; O + S 23,56.

und es entstand eine wenig gelblich gefärbte Lösung, aus welcher Essigsäure grössere Mengen farbloser flockiger Proteïnsubstanz fällte (1); die mit barythaltigem Wasser behandelte unlösliche Masse gab hierauf mit Kaliwasser eine gelbliche Lösung, aus welcher Essigsäure wiederum viel Proteïnsubstanz fällte, die mit Eisenchlorid sich nicht mehr färbte, sondern völlig unverändert blieb (Präp. 2).

20 Grm. des Klebermehls (lufttrocken) gaben:

1) mit Barytwasser gelöste Subst. 3,475 Grm.
2) mit Kaliwasser aus dem Rückstande gelöste Proteïnsubstanz 4,874 „

} über SO_4H_2 getrocknet.

8,349 Grm.

oder 41,7 pCt. Proteïnsubstanz.

Ich fand für 1) und 2) folgende Zusammensetzung:

1) 0,3107 Grm. gaben getr. bei 125° 0,5797 Grm. CO_2 u. 0,1947 Grm. H_2O.
0,2642 „ „ „ „ „ 37,11 Ccm. N = 0,04661 Grm. N.
0,7899 „ „ „ „ „ 0,0407 Grm. $BaSO_4$ = 0,00558 Grm. S.
0,7561 „ „ „ „ „ 0,0002 Grm. Asche.
2) 0,2974 „ „ „ „ „ 0,549 Grm. CO_2 u. 0,1809 Grm. H_2O.
0,2750 „ „ „ „ „ 38,78 Ccm. N = 0,0487 Grm. N.
0,7454 „ „ „ „ „ 0,0358 Grm. $BaSO_4$ = 0,0049 Grm. S.
0,7307 „ „ „ „ „ 0,0067 Grm. Asche.

Procentisch berechnet:

	Aschehaltig.		Aschefrei.		
	1.	2.	1.	2.	Mittel.
C	50,88	50,34	50,88	50,81	50,85
H	6,96	6,76	6,96	6,82	6,89
N	17,64	17,71	17,64	17,87	17,70
S	0,706	0,66	0,71	0,66	0,68
O	—	—	23,81	23,84	23,88
Asche	0,027	0,92	—	—	—

Die Untersuchung der einzelnen Theile des Nusskerns auf das Vorkommen des eisenbläuenden Gerbstoffs führte zu dem Ergebniss, dass dieser nur in der Samenschale oder Samenhaut enthalten, die Substanz des geschälten Kerns aber frei davon ist. Der ungeschälte Kern, gepulvert und entfettet, giebt, da die Gerbsäure in Wasser und Kaliwasser leicht löslich ist, mit Wasser sofort eine unlösliche Verbindung der Säure mit der Proteïnsubstanz, mit Kaliwasser eine Lö-

sung beider, aus welcher bei Zusatz von Säure, bis sie schwach sauer reagirt, gerbsäurehaltige Proteïnsubstanz gefällt wird. Um die Samenhaut ablösen zu können, weichte ich die unverletzten Nusskerne in Wasser auf unter sehr häufiger Erneuerung des Wassers, in welchem sich, wie die Eisenreaction zeigte, die Gerbsäure grösstentheils löste, schälte sie dann ab und verwandte die reine Kernsubstanz zur Darstellung von Proteïnsubstanz mittelst Kaliwasser; Wasser allein und Salzwasser lösten zwar erhebliche Mengen davon auf, aus der wässrigen Lösung jedoch fiel bei Zusatz einiger Tropfen Säure eine nicht sehr reine Substanz mit dem N-Gehalt von 16,61 pCt. (ohne Correction für Asche), und in der Salzwasserlösung gab Wasser keinen oder einen sehr geringen Niederschlag. Die aus Kaliwasserlösung (vom Rückstand der Behandlung mit Wasser) dargestellte Rohsubstanz wurde zur völligen Reinigung von mit niedergerissenen unlöslichen faserigen Stoffen nach Behandlung mit Aether und Alkohol nochmals gelöst, die Lösung filtrirt und dann gefällt. Das getrocknete Präparat war völlig weiss, feinkörnig flockig, von der Beschaffenheit ähnlicher Proteïnpräparate und ergab folgende Zusammensetzung:

0,3031 Grm. getr. Subst. gaben 0,5414 Grm. CO_2 u. 0,1804 Grm. H_2O.
0,2785 „ „ „ „ 39,2 Ccm. N = 0,04923 Grm. N.
0,7135 „ „ „ „ 0,0387 Grm. $BaSO_4$ = 0,0053 Grm. S.
0,7461 „ „ „ „ 0,0227 Grm. Asche.

Oder procentisch:

	Aschehaltig.	Aschefrei.
C	48,71	50,23
H	6,61	6,81
N	17,69	18,24
S	0,74	0,76
O	—	23,96
Asche	3,04	

Einen Theil des Präparates, das einen den beiden unter Anwendung von Baryt dargestellten Präparaten gleichen Stickstoffgehalt besass, hatte ich, noch bevor die verschiedenen Aschengehalte festgestellt waren, mit diesen beiden gemischt und das Gemisch fein gepulvert, mit Wasser angefeuchtet,

über Schwefelsäure hornartig getrocknet, dann zu Analysen verwendet, welche folgende Zusammensetzung ergaben:

	Aschehaltig.					
	1.	2.	3.	4.	Mittel.	Aschefrei.
C	49,85	49,81	49,67	49,86	49,80	50,64
H	7,16	6,81	6,72	6,70	6,85	6,96
N	17,69	—	—	—	17,69	17,98
S	—	—	—	—	}	
O	—	—	—	—		24,42
Asche	1,68	—	—	—	—	—

Es stimmt dieselbe mit der für eine aus ungefähr gleichen Theilen hergestellte Mischung berechneten Zusammensetzung recht gut überein.

Das Präparat 3 (aus geschälten Kernen) muss, obwohl noch verhältnissmässig reich an Asche, als das reinste bezeichnet werden, und es beweist die Zusammensetzung, dass die in der Wallnuss enthaltene Proteïnsubstanz denen der Mandeln und Haselnüsse sehr ähnlich, wenn nicht gleich ist.

3. Candlnuts (Aleurites triloba).

Die ziemlich grossen Samen (enthülst bis 2 Cm. breit und hoch, 1,5 Cm. dick) werden wegen ihres hohen Oelgehaltes (60—62 pCt.) zur Oelgewinnung benutzt und die Pressrückstände als sehr proteïnreicher Futterstoff verwendet; es enthalten diese nach verschiedenen Untersuchungen 50 bis 57 pCt. Proteïnsubstanz (N × 6,25).

Durch gütige Vermittelung des Hrn. Prof. Schulze in Braunschweig erhielt ich hülsenfreie Samen und Pressrückstände und dienten diese zur Darstellung von zur Untersuchung geeigneten Proteïnkörpern.

Die Pressrückstände wurden gepulvert mit Aether extrahirt, das beim Umschütteln sich aufschlämmende feinste Pulver (Klebermehl) mit der Aetherlösung abgegossen, für sich gesammelt mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Es gab mit Kaliwasser (1 Grm. KHO pro Liter Wasser) bei 5 Grm. KHO pr. 100 Grm. lufttrockner Substanz, in der Kälte digerirt nach 1—2stündiger Einwirkung eine nach der Filtration klare gelbliche Lösung, aus welcher

durch verdünnte Schwefelsäure 46,3 pCt. (über SO_4H_2 getrocknet) Eiweissniederschlag gefällt wurden.

Unter dem Mikroskop bei etwa 300mal. Vergrösserung findet man darin ausser den noch in Menge vorhandenen Gewebselementen durchscheinende, farblose, runde Körnchen in sehr grosser Anzahl und andere von eckiger Form mit unverkennbarer Entwicklung von Kanten und Flächen, — Krystalloide; ganz ebenso verhält es sich bei den aus Samenschnitten mittelst Aether abgeschlämmten Proteïnkörnern.

Wasser löst von der abgeschlämmten Masse höchst geringe Mengen, aber auch durch Salzlösungen wird verhältnissmässig wenig Substanz nur gelöst, und aus diesen Lösungen durch Wasser eine nicht bedeutende Fällung bewirkt. Ich benutzte daher zu Studien über die bei Einwirkung von Kochsalzlösung (Weyl'sche Lösung von 10%) zu gewinnenden Körper den entfetteten, fein gepulverten gesammten Pressrückstand.

a) Die Substanz aus Kaliwasserlösung

ist feinkörnig flockig, getrocknet, nach Entwässerung durch Alkohol über Schwefelsäure grauweiss, pulverig oder lose zusammenhängende Klümpchen bildend, in mit wenig Kalihydrat versetztem Wasser völlig klar und mit gelblicher Farbe leicht wieder löslich.

Analyse:

0,2158 Grm. getr. Subst. gaben 0,3969 Grm. CO_2 u. 0,1407 Grm. H_2O.
0,2259 „ „ „ „ 31,08 Ccm. N = 0,03903 Grm. N.
0,3010 „ „ „ „ 0,5502 Grm. CO_2 u. 0,1802 Grm. H_2O.
0,7957 „ „ „ „ 0,0125 Grm. Asche.
0,8106 „ „ „ „ 0,0669 Grm. $BaSO_4$ = 0,0092 Grm. S.

Die procentische Zusammensetzung, hieraus berechnet, ist:

			Mittel.	Aschefrei.
C	50,16	49,85	50,00	50,79
H	7,24	6,65	6,95	7,06
N	17,28	—	17,28	17,55
S	1,13	—	1,13	1,15
O	—	—	—	23,45
Asche	1,57	—	1,57	—

Eine gleiche Substanz gab der beim Behandeln mit Salzwasser verbliebene Rückstand mittelst Kaliwasser, und wurden gewonnen von 47 Grm. entfettetem Pressrückstand 13,11 Grm. = 27,9 pCt., von 96 Grm. 29,89 Grm. = 31,1 pCt. Ich fand folgende Zusammensetzung:

0,3196 Grm. getr. Subst. gaben 0,6005 Grm. CO_2 u. 0,1989 Grm. H_2O.
0,2763 „ „ „ „ 0,5150 „ „ „ 0,1695 „ „
0,2938 „ „ „ „ 40,21 Ccm. N = 0,0505 Grm. N.
0,7761 „ „ „ „ 0,0017 Grm. Asche.
0,8857 „ „ „ „ 0,0594 Grm. $BaSO_4$ = 0,00816 Grm. S.

Procentisch:

			Mittel.	Aschefrei.
C	51,24	50,83	51,06	51,15
H	6,91	6,82	6,86	6,87
N	17,19	—	17,19	17,22
S	0,92	—	0,92	0,92
O	—	—	—	23,84
Asche	0,22	—	0,22	

b) Die Substanz aus Kochsalzlösung (10proc.).

Wasser gab, auch bei Durchleiten von CO_2, einen nicht bedeutenden voluminösen weissen Niederschlag, in der Mutterlauge davon Cu-Salzlösung beträchtliche Fällung. Die getrocknete Substanz erscheint im Vergleich zu anderen, aus anderen Samen dargestellten, voluminös flockig-körnig, und ihrer Zusammensetzung nach verunreinigt durch mitgefällte fremde Substanzen. Ich fand folgende Zusammensetzung:

0,3058 Grm. getr. Subst. gaben 0,5686 Grm. CO_2 u. 0,1841 Grm. H_2O.
0,2300 „ „ „ „ 30,92 Ccm. N = 0,03883 Grm. N.
0,7477 „ „ „ „ 0,0067 Grm. Asche.
0,9236 „ „ „ „ 0,0593 Grm. $BaSO_4$ = 0,00814 Grm. S.

Procentisch:

		Aschefrei.
C	50,71	51,16
H	6,69	6,75
N	16,88	17,05
S	0,88	0,88
O	—	24,16
Asche	0,89	

47 Grm. fettfreie, fein gepulverte Pressrückstände gaben davon 1,667 Grm., 96 Grm. 3,49 Grm. oder 3,5 und 3,6 pCt.

Ich stellte nachträglich auch Krystallisationsversuche mit dieser, in grösserer Menge dargestellten Substanz nach dem Grübler'schen Verfahren an, sie verliefen sämmtlich jedoch resultatlos, da es nie gelang, andere als körnige Gebilde zu erzielen; es war dies wohl auch entsprechend der gefundenen Zusammensetzung des Niederschlages nicht anders zu erwarten.

c) Substanz, von Kalkwasser gelöst.

Da das Conglutin der meisten Samen, in denen es vorkommt, sich leicht in Kalk- oder Barytwasser löst, so hoffte ich von der entfetteten Masse der Candlnuts-Pressrückstände bei Behandlung damit einen Proteïnkörper mit dem N-Gehalt von ca. 18 pCt. zu erhalten; es wird aber wenig nur gelöst und gab die Kalkwasserlösung mit Essigsäure gefällt nur 4,9 pCt. (der angewandten Substanz) Niederschlag von der Zusammensetzung 50,83 pCt. C, 7,42 pCt. H, 17,12 pCt. N, 0,56 pCt. Asche, aschefrei C = 51,08, H = 7,55, N = 17,21, O + S = 24,16, so dass es auch auf diesem Wege nicht möglich ist, einen solchen zu erhalten.

Demnach scheint die grösste Menge der Eiweisssubstanz der Candlnüsse aus N-ärmeren Proteïnstoffen zu bestehen und der Gehalt an N-reicheren nicht sehr bedeutend zu sein; darauf weist auch das Resultat der Untersuchung der aus frischen feinen Schnitten der Nüsse mit Aether abgeschlämmten Proteïnkörner hin, so wie die des Rückstandes dieser Auswaschung von Klebermehl.

Dieser Rückstand wurde mit Alkohol gewaschen, stark ausgepresst und hiernach mit viel Kaliwasser in der Kälte digerirt, die Lösung nach ungefähr 2 Stunden abfiltrirt und mit Schwefelsäure gefällt. Es gaben 150 Grm. frischer ölhaltiger Samen 7,279 Grm. Proteïnkörner und der Rückstand 14,33 Grm. Proteïnsubstanz, welche, nochmals aufgelöst und aus der völlig klar filtrirten Lösung gefällt, 16,75 pCt. N (ohne Correction für Asche) enthielt.

4) Die Zusammensetzung der Proteïnkörner oder des Klebermehls der Candlnuts.

Ich stellte diese in möglichst reinem Zustande aus frischen, sorgfältig gereinigten und in feine Scheiben zerschnittenen Oelsamen dar, indem ich die beim Auflösen des Oels in Aether aus den geöffneten Zellen herausfallenden Körner in der Aetherlösung aufschlämmte und dann mit dieser rasch abgoss; sie setzen sich darin bald ab, werden dann abfiltrirt, mit reinem Aether und dann Alkohol gewaschen, hierauf über Schwefelsäure getrocknet. Sie bilden eine pulverige, etwas zusammenbackende weisse Masse, in welcher mikroskopisch zahlreiche, schlecht ausgebildete Krystalloïde, meist aber nach Befeuchtung mit Wasser durchsichtige, farblose, grössere und kleinere rundliche Körner neben Faserresten zu erkennen sind.

Es wurden darin für die bei 125° getrocknete Substanz 12,60 pCt. N gefunden, entsprechend 72,8 pCt. Proteïnsubstanz, wenn für diese der N-Gehalt von durchschnittlich 17,3 pCt. angenommen wird. 0,277 Grm. gaben 28,60 Ccm. N = 0,03492 Grm. N oder 12,6 pCt. Der Gehalt an Asche ist 11,39 pCt.; 0,3246 Grm. gaben 0,0369 Grm. = 11,37 pCt.

Die Bestandtheile der Asche sind wesentlich P_2O_5, K_2O, MgO und CaO, wenig SO_3 und Spuren von Na und Fe; 1,0945 Grm. getrocknete Proteïnkörner gaben (Asche berechnet 0,1244 Grm.):

		Oder in 100 Theilen Asche:			
CaO	0,003	CaO	2,41 oder	Ca	= 1,72
MgO	0,0252	MgO	20,26 „	Mg	= 12,16
K_2O	0,0253	K_2O	20,33 „	K	= 16,87
P_2O_5	0,0659	P_2O_5	52,97 „	PO_4	= 70,87
SO_3 u. Cl nicht best.			95,97		
	0,1194	SO_3, Cl, Na, Fe	4,03		

Als Verhältniss des O der Oxyde zu dem von P_2O_5 berechnet sich, lässt man die geringe Menge SO_3 unberücksichtigt, 2 : 4,87; oder berechnet man die gefundenen Mengen der Metalle auf Diphosphat ($\overset{I}{R}_2$ oder $\overset{II}{R}$, PO_4), so werden

72,63 pCt. PO_4 erfordert, gefunden sind 70,87 pCt.; es geht daraus hervor, dass die Asche nur Diphosphate enthält.

Kaltes Wasser löst von diesen Proteïnkörnern nichts, Salzlösungen lösen sehr wenig; aus Chlorkaliumlösung wurden durch Wasser und Kohlensäure bei Anwendung von 4,30 Grm. Klebermehl nur 0,149 Grm. gefällt, aus dem Filtrat von diesem Niederschlage durch Cu-Salz 1,279 Grm. Cu-haltige Proteïnsubstanz und aus der Kaliwasserlösung des unlöslichen Rückstandes durch SO_4H_2 1,936 Grm. = 45 pCt. der Körner.

Kaliwasser löst fast die gesammte Menge der Proteïnsubstanz auf. 3,1262 Grm. bei 100° getrockneter Proteïnkörner gaben mit Wasser, dem 0,3 Grm. KHO zugesetzt waren, eine gelbliche Lösung, 0,654 Grm. unlöslicher Rückstand (20,9 pCt.); in der klar filtrirten Lösung erzeugte Schwefelsäure eine nur geringe Fällung, es wurde daher mit 20 Ccm. Cu-Lösung (0,4 CuO enthaltend) gefällt und 2,388 Grm. bei 125° getrockneter Niederschlag erhalten. Dieser enthielt 14,39 pCt. CuO und Aschenbestandtheile (0,5816 Grm. gaben 0,0837 Grm. Verbrennungsrückstand), demnach 85,61 pCt. Proteïnsubstanz; ferner 14,81 pCt. N (0,3028 Grm. gaben 35,71 Ccm. N = 0,04485 Grm. N = 14,81 pCt.); der N-Gehalt der Proteïnsubstanz beträgt danach 17,30 pCt.

Der Cu-Proteïnniederschlag 2,488 Grm. bestand aus 0,343 Grm. Asche und 2,045 Grm. Proteïnsubstanz (65,41 pCt. der Proteïnkörner) mit einer nach erwähnter Analyse berechneten N-Menge von 0,35378 Grm. N; da nun 3,1262 Grm. trockne Proteïnkörner 0,39390 Grm. N enthalten, so sind 0,04012 Grm. N (10,2 pCt. des Gesammtstickstoffs) in anderen Stickstoffverbindungen, als Nicht-Eiweiss, oder als in Kaliwasser unlösliche Proteïnsubstanz vorhanden. Es lässt sich nun die Zusammensetzung der Proteïnkörner so darstellen:

Asche	11,39	
Proteïnsubstanz	65,41	(löslich in Kaliwasser mit dem N-Gehalt von 17,3 pCt.
Desgl.	7,70	(unlöslich in Kaliwasser mit dem angenommenen N-Gehalt von 16,67 pCt.)
	84,50	

15,5 pCt. betrug somit der Gehalt an abgeschlemmter Faser und löslicher N-freier Substanz; dass Körper der letzteren Art vorhanden waren, erwies die Untersuchung der vom Proteïnkupfer-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, welche eingedampft, Rückstand mit 80% Weingeist extrahirt, Lösung abgedampft, einen syrupösen Rückstand hinterliess, der süsslichen Geschmack zeigte, Fehling'sche Lösung reducirte, so dass die Gegenwart von Glycose, ohne durch diese Reactionen unzweifelhaft nachgewiesen zu sein, angenommen werden kann.

Die Proteïnkörner oder das Klebermehl der verschiedenen Samen haben meist zwar nahezu gleiche Zusammensetzung, wie folgende Zusammenstellung zeigt, bei welcher die Differenzen wesentlich nur durch den verschiedenen Grad der Reinheit (in Folge der beigemengten Gewebsfasern) bedingt sind:

Aus	Paranüssen [1])	Erdnüssen [2])	Candlnuts	Sonnenblumensamen	Ricinussamen
Asche	14,20	4,40	11,39	11,480	9,76
N	12,18	11,30	12,60	10,507	13,59
Proteïnsubst. (ber. aus N × 5,5)	66,99	62,15	73,11	57,79	74,74

Die darin enthaltenen Proteïnstoffe aber sind nach Löslichkeitsverhältnissen sehr verschieden, sicher auch in der Zusammensetzung und den Eigenschaften; die Löslichkeit in Salzwasser wurde gefunden:

[1]) Diese Bestimmung von Sachsse, dessen Chemie der Farbstoffe, Kohlenhydrate etc. S. 294; die übrigen Bestimmungen vom Verf.

[2]) Enthielt viele Stärkekörner.

Paranüsse.	Erdnüsse.	Candlnuts.	Sonnenblumen-samen.	Ricinus-samen.	Kürbis-samen.
Grösstentheils lösl.	In grosser Menge lösl.	In geringer Menge lösl.	In grosser Menge lösl.	In kleiner Menge lösl.	Grösstentheils lösl.

Aus der Untersuchung des Candlnuts-Klebermehls geht mit Sicherheit hervor, dass verschiedene Proteïnstoffe, deren mittlerer Gehalt an N = 17,3 pCt. ist, darin vorkommen.

5. Rettigsamen (Raphanus sativus).

Ein kleiner Vorrath von diesen Samen veranlasste mich, Proteïnsubstanzen daraus darzustellen und zu untersuchen.

Die fein zerriebenen Samen wurden mit Aether extrahirt, und durch Aufschlemmung in der Aetherlösung wie in anderen ähnlichen Fällen Klebermehl und ein aus gröberen Theilchen bestehender Rückstand gewonnen.

Durch qualitative Versuche war ermittelt worden, dass Wasser vom Klebermehl wenig, Salzwasser dagegen beträchtliche Mengen, Kaliwasser den grössten Theil der Proteïnsubstanzen auflöst.

Aus der Lösung von 10 Grm. Klebermehl in Kaliwasser wurden durch Schwefelsäure gefällt 3,4 Grm. lufttrockne Substanz = 34,00 pCt., durch Cu-Salz allein aus dem Filtrat davon 1,06 Grm. Cu-haltige Proteïnsubstanz, dann durch Cu-Lösung und Kali 1,05 Grm., im Ganzen mehr als 50 pCt.

Die mit Weyl'scher Kochsalzlösung (10%) bei Zimmertemperatur bereitete Lösung von 13,5 Grm. Klebermehl gab: Niederschlag durch sehr viel H_2O 2,56 Grm. und Fällung durch Cu-Salzlösung im Filtrat 2,46 Grm.; es waren also durch H_2O allein gefällt worden 19,0 pCt. reine Proteïnsubstanz. Den im Extractionsrückstande zurückgebliebenen, in Kaliwasser löslichen Theil habe ich nicht bestimmt.

Die aus beiden Lösungen dargestellten Präparate besassen dieselben Eigenschaften, wie die gleichen anderer Samen.

Die Analyse ergab:

1) Für die Proteïnsubstanz aus Salzwasser:

0,2729 Grm. getr. Subst. 0,4950 Grm. CO_2 und 0,1685 Grm. H_2O.
0,2873 „ „ „ 40,51 Ccm. N = 0,05088 Grm. N.
0,6922 „ „ „ 0,0204 Grm. Asche.
1,0156 „ „ „ 0,0709 Grm. $BaSO_4$ = 0,00973 Grm. S.

2) Für die Proteïnsubstanz aus Kaliwasser:

0,2571 Grm. getr. Subst. 34,09 Ccm. N = 0,04282 Grm. N.
0,482 „ „ „ 0,0082 Grm. Asche.

Hieraus folgt die Zusammensetzung:

			Aschefrei.	
	1.	2.	1.	2.
C	49,47	—	50,97	—
H	6,86	—	7,07	—
N	17,71	16,65	18,25	16,93
S	0,96	—	0,98	—
O	—	—	22,73	—
Asche	2,95	1,70	—	—

Somit stimmt die proc. Zusammensetzung des Proteïnkörpers 1) aus Salzwasserlösung gefällt, mit der anderer gleicher Körper, aus Ricinus, gelben Lupinen, Sonnenblumensamen u. a. m. fast ganz überein; derselbe ist ebenfalls Conglutin.

IV. Ueber Verbreitung der Myronsäure in den Samen von Brassica napus und rapa (Raps- und Rübsensamen).

Von Demselben.

Vor längerer Zeit (1876) wurden mir von einer inländischen Oelfabrik die Pressrückstände von indischem gelben und braunen Raps, ausserdem von in Ostpreussen erbautem Rübsen zur Analyse und Prüfung auf schädliche Bestandtheile zugeschickt.

Die Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Asche, Oel und N (oder Proteïnsubstanzen N × 6) ergab:

	1. Inländ. Rübsen.	2. Brauner,	3. gelber ostind. Raps.
Wasser	13,17 pCt.	10,80 pCt.	10,59 pCt.
Asche	7,43 „	7,57 „	6,70 „
Oel	7,53 „	10,41 „	12,21 „
Stickstoff	5,228 „	5,646 „	5,81 „
Proteïnsubst.	31,368 pCt.	33,876 pCt.	34,86 pCt.

Ausser dem bei der quantitativen N-Bestimmung gefundenen, nicht unbedeutend höheren Gehalt an Eiweisskörpern erwies nun die qualitative Untersuchung für die ostindischen gelben und braunen Rapskuchen einen ungewöhnlich hohen Gehalt an myronsaurem Kalium, dessen Menge, nach der Quantität des nach dem Anrühren mit Wasser sich entwickelnden Senföls zu schliessen, der des schwarzen Senfs gleich sein musste; beide, die von gelben und braunen Samen entwickelten dies in gleicher Stärke, die von inländischem Rübsen in geringem, jedoch deutlich wahrnehmbarem Maasse.

Es lag nahe zu vermuthen, dass eine grobe Verfälschung mit Senfsamen, oder beim Ankauf der Oelsamen eine Verwechselung von Raps- mit Senfsamen stattgefunden habe, wenn man nicht die Annahme machen wollte, dass der indische Raps sehr reich an myronsaurem Salz sei. Hierüber zu entscheiden, sandte mir die Fabrik Proben der zur Pressung angewandten gelben und braunen Samen, aus deren Prüfung hervorging, dass sie beide, fein zerrieben und dann mit Wasser zum dünnen Brei gemischt, in gleichem Maasse, wie die Pressrückstände, Senföl entwickelten. Nun ist bekannt, dass gelber oder weisser Senf kein Senföl, d. h. die Verbindung C_3H_5-N-CS, giebt und das nach Will und Laubenheimer[1]) aus Sinalbin durch Myrosin entstehende Sinalbin-Senföl, C_7H_7O-NCS, nicht den stechenden Geruch von C_3H_5-NCS besitzt, demzufolge konnte nicht angenommen werden, dass die gelben Samen die von Sinapis alba seien.

Auf mein Ansuchen, die Samen resp. die Pflanzen be-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 150—164.

stimmen zu lassen, hat Hr. Prof. Dr. Caspary, Director des Kgl. Botanischen Gartens, die Güte gehabt, braune und gelbe Samen aussäen und die Pflanzen bis zur Blüthe entwickeln zu lassen; sie wurden hiernach als Brassica rapa erkannt.

Das Vorkommen von so grossen Mengen Myronsäure in Samen, die allgemein für frei davon gelten, ist wohl von einigem Interesse, zumal das Auftreten von Senföl nach dem Vermischen gepulverter Raps- und Rübsenkuchen mit Wasser als Beweis einer stattgefundenen Verfälschung mit schwarzem Senf angesehen wird.

Alle mir vorkommenden Proben von Rübsen-Presskuchen und Samen, sowie Pressrückstände von Raps (grösstentheils aus Russland eingeführt) prüfte ich nun, seit ich die angegebene Beobachtung gemacht hatte, auf einen Gehalt an Myronsäure mittelst Nachweisung von Schwefelcyanallyl und fand, dass sämmtliche Rübsen-Pressrückstände und Samen Senföl, wenn auch in verschiedener Menge, entwickelten, in allen demnach die Säure enthalten sein musste, so dass sie als ein stets vorkommender Bestandtheil davon bezeichnet werden kann. Russische Rapskuchen (von Brassica napus) geben jedoch keine Spur von Senföl, ebenso hier gebaute Samen von Brassica napus; es lässt aber der eigenthümliche unangenehme Geruch, welcher bei Einwirkung des Wassers sehr stark hervortritt, auf die Bildung eines anderen schwefelhaltigen Körpers und auf das Vorkommen einer anderen Schwefelverbindung in den Fruchtkörnern schliessen.

Ueber die Komensäure;

von

Dr. T. Reibstein.

Die Mekonsäure und ihre Abkömmlinge: die Komen- und Pyromekonsäure, sind in letzter Zeit von den Chemikern sehr vernachlässigt worden. Neuere Untersuchungen von Ost[1]) über die Pyromekonsäure, haben merkwürdige stickstoffhaltige Verbindungen kennen gelehrt, deren chemische Natur aber noch gänzlich unaufgeklärt ist.

Diese merkwürdigen Verbindungen veranlassten mich, auf Anrathen des Hrn. Dr. Ost, das Verhalten von Komensäure, welche sich von Pyromekonsäure nur durch den Mehrgehalt von einem Molekül Kohlensäure unterscheidet, gegen salpetrige Säure und Salpetersäure zu untersuchen, da man von der Komensäure, bei gleicher Behandlung, ähnliche Derivate erwarten konnte. In der That sind meine Erwartungen, bezüglich einiger Verbindungen, nicht getäuscht worden, doch im Allgemeinen verhält sich die Komensäure gegen einwirkende Agentien viel beständiger, als die Pyromekonsäure. Eine Nitrosoverbindung darzustellen, ist mir nicht gelungen.

Die Komensäure, $C_6H_4O_5$, entsteht aus der Mekonsäure durch Kochen mit Salzsäure, unter Abgabe von einem Molekül Kohlensäure. Zur Reinigung derselben bediente ich mich der von How[2]) angegebenen Methode: durch Darstellung des schwer löslichen Ammonsalzes, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser sehr leicht rein erhalten werden kann; auf Zusatz von Salzsäure fällt die Komensäure als weisses krystallinisches Pulver nieder.

Die Komensäure ist eine einbasische Oxysäure; obgleich sie zwei durch Metalle vertretbare Atome enthält, besitzt sie nur ein Carboxyl, und vermag in Folge dessen auf dem Wege der gewöhnlichen Aetherbildung: durch Einleiten von

---

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 177.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **80**, 65.

Salzsäure in absoluten Alkohol, welcher die Komensäure suspendirt enthält, nur ein Alkoholradical an Stelle von Wasserstoff aufzunehmen; das eine Wasserstoffatom scheint demnach mit Sauerstoff verbunden als Hydroxyl darin enthalten zu sein, dessen chemischer Charakter dem Hydroxyl der Phenole nahe kommt, aber noch stärkere saure Eigenschaften besitzt, wie durch folgende Formel ausgedrückt wird: $C_5H_2O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$.

Komensäureäthyläther, $C_5H_2O_2\begin{cases}OH\\COOC_2H_5\end{cases}$.

Der Komensäureäther wurde zuerst von How[1]) dargestellt, er erhielt ihn nach der oben angeführten Methode; seinen Schmelzpunkt fand er bei 135°. Zur Darstellung des Aethers suspendirte ich 1 Thl. höchst fein gepulverte Komensäure in $3^1/_2$ Thln. absolutem Alkohol, und leitete so lange Salzsäure ein, bis sich die Komensäure vollständig gelöst hatte. Aus der klaren Lösung schied sich beim Erkalten der Aether fast vollständig in Gestalt kleiner Prismen aus. Presst man die Krystalle ab und krystallisirt sie aus heissem Wasser um, so erhält man den Aether in grossen, gut ausgebildeten Nadeln. Aus Alkohol krystallisirt er in kleinen weissen Prismen.

0,6354 Grm. gaben 1,2171 Grm. CO_2 und 0,2584 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_5	= 96	= 52,17 %	52,24 %
H_8	= 8	= 4,35 „	4,51 „
O_5	= 80	= 43,48 „	— „
	184		

Den Schmelzpunkt beobachtete ich bei 126,5°; derselbe änderte sich durch öfteres Umkrystallisiren der Substanz nicht.

Acetylkomensäureäthyläther, $C_5H_2O_2\begin{cases}OC_2H_3O\\COOC_2H_5\end{cases}$.

Erhitzt man Komensäureäther mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre bis auf 150°, so geht nach län-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 80, 65.

gerer Einwirkung der Aether in Lösung. Nach dem Abdampfen des Essigsäureanhydrids gewinnt man durch öfteres Abpressen und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol die Acetylverbindung in langen Nadeln, die bei 104° schmelzen.

0,4629 Grm. gaben 0,8969 Grm. CO_2 und 0,1855 Grm. H_2O.

Berechnet für Mono-	Di-	Tri-	Gefunden.
acetylkomensäureäther.			
53,09	53,73	54,10	52,82
42,48	41,79	41,29	—
4,43	4,48	4,52	4,45

Der Acetyläther theilt mit den Acetylderivaten anderer Körper die Eigenschaft, von Wasser zersetzt zu werden, und zwar in Komensäureäther und Essigsäure; mit Eisenchlorid giebt er keine Färbung.

Einwirkung der Salpetersäure und salpetrigen Säure auf Komensäure.

Uebergiesst man Komensäure mit Salpetersäure, verdünnter oder starker, so tritt eine heftige Reaction ein, wobei die Komensäure total zerstört wird. In der Lösung finden sich Blausäure und Oxalsäure. Eine gleiche Zersetzung erleidet die Komensäure, wenn man in wässriger Lösung salpetrige Säure einwirken lässt. Um diese Zerstörung zu vermeiden, hat man nur, ähnlich wie bei der Pyromekonsäure[1]), Wasser möglichst auszuschliessen, und zwar muss eine Verbindung derselben, der „Aether" verwandt werden, da die reine Komensäure auch unter Ausschluss von Wasser zerstört wird. Komensäure mit Salpetersäurehydrat behandelt, wird selbst bei Zusatz von Eisessig beim gelinden Erwärmen zerstört; eine gleiche Zersetzung erleidet dieselbe beim Einleiten von salpetriger Säure in absoluten Aether, welcher die Komensäure suspendirt enthält.

[1]) Ost, dies. Journ. [2] 19, 177.

Nitrokomensäureäthyläther, $C_5O_2\begin{matrix}H\\NO_2\end{matrix}\begin{matrix}OH\\COOC_2H_5\end{matrix}$.

Uebergiesst man 1 Thl. Komensäureäther mit $1^1/_2-2$ Thln. Salpetersäurehydrat von 1,5 spec. Gew. — am besten eignen sich die aus Wasser krystallisirt erhaltenen grossen Nadeln des Aethers — und kühlt gut ab, so lösen sich die Krystalle in der Salpetersäure auf und nach kurzer Zeit erfolgt, unter Entwicklung von salpetriger Säure, eine sehr heftige Reaction.

Die als gelber Brei ausgeschiedene Nitroverbindung wird abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. In der salpetersäurehaltigen Lösung findet sich Oxalsäure. Man erhält ungefähr 20 % des angewandten Aethers als Nitroverbindung.

Zweckmässiger stellt man die Nitroverbindung mit salpetriger Säure dar. Suspendirt man den höchst fein gepulverten Komensäureäther in wasserfreiem Aether und leitet unter Abkühlung langsam salpetrige Säure ein, so geht derselbe nach kurzer Zeit in Lösung. Man fügt nach und nach noch so viel Komensäureäther hinzu, als sich noch auflöst; ist der Aether gesättigt, und beginnt der gelbe Nitroäther sich auszuscheiden, so filtrirt man ab und lässt verdunsten.

Die zurückbleibende Nitroverbindung wird aus Alkohol umkrystallisirt. Nach dieser Methode erhält man ungefähr 35—40 % des angewandten Aethers als Nitroverbindung.

1) 0,3349 Grm. gaben 0,0955 Grm. H_2O und 0,5176 Grm. CO_2.
2) 0,2879 Grm. gaben 15,5 Ccm. N, Temp. 14°, Bar. 749 Mm.

	Berechnet.			Gefunden.		
C_5	= 96	=	41,92	C	=	42,16
H_7	= 7	=	3,05	H	=	3,16
O_7	= 102	=	48,91	O	=	—
N	= 14	=	6,12	N	=	6,27
	229		100,00			

Der Nitroäther krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben Nadeln, die sich in Aether und heissem Wasser ziemlich leicht lösen; von siedendem Wasser wird er nicht zersetzt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 147°; die wässrige Lösung desselben giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Salze des Nitrokomensäureäthers.

Natronsalz, $C_5 \overset{H}{NO_2} O_2 \left\{ \begin{matrix} ONa \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \right.$.

Nitrokomensäureäther löst sich beim Erwärmen in wässrigem kohlensauren Natron unter Kohlensäureentwickelung auf, beim Erkalten scheidet sich das Natronsalz in Aggregaten von gelben Nädelchen aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das Salz ist wasserfrei und explodirt beim Erhitzen sehr heftig.

1) 0,583 Grm., mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft, gaben 0,1605 Grm. SO_4Na_2.

2) 0,2387 Grm. des aus Wasser umkrystallisirten Salzes gaben, mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft, 0,066 Grm. SO_4Na_2.

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
Na =	9,16 %	8,91	8,96

Das Kalisalz ist ebenfalls in kaltem Wasser schwer löslich; es entsteht wie das Natronsalz und krystallisirt in goldgelben Nädelchen.

Das Barytsalz erhält man als krystallinischen, gelben Niederschlag mit Chlorbarium aus den Alkalisalzen; es ist n Wasser unlöslich; beim Erhitzen explodirt es heftig.

0,1865 Grm. gaben 0,0725 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet.	Gefunden.
Ba =	23,10 %	22,85 %

Das Kalksalz, ebenfalls in Wasser schwer löslich, entsteht auf dieselbe Weise.

Das Silbersalz bildet sich schon durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer wässrigen Lösung von Nitrokomensäureäther, es krystallisirt in feinen, orangegelben Nädelchen, welche sich schon in der Kälte unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzen.

Zusatz von Ammoniak bewirkt sofort eine Abscheidung von metallischem Silber. Beim Erhitzen für sich explodirt es.

Amidokomensäure, $C_5 \begin{matrix} H \\ NH_2 \end{matrix} O_2 \left\{ \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \right. + H_2O.$

Behandelt man den in Wasser suspendirten Nitrokomensäureäther mit Zinn und verdünnter Salzsäure, so geht er nach kurzer Zeit in Lösung. Nach wiederholtem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff gewinnt man ein Gemenge von Amidokomensäure und eine Verbindung derselben mit Salzsäure, letztere zersetzt sich vollständig beim Eindampfen der Flüssigkeit unter Abgabe von Salzsäure. Aus der schwarz gefärbten Lösung erhält man durch Behandeln mit eisenfreier Thierkohle die reine Amidoverbindung, welche aus der noch etwas gefärbten Lösung längere Zeit zum Auskrystallisiren braucht. Bei der Reduction tritt demnach das Aethyl des Nitrokomensäureäthers aus.

Die Analyse der über Schwefelsäure, bis zum constanten Gewicht, getrockneten Substanz ergab:

1) 0,415 Grm. gaben 0,5815 Grm. CO_2 und 0,1411 Grm. H_2O.
2) 0,3213 Grm. gaben 0,4479 Grm. CO_2 und 0,1068 Grm. H_2O.
3) 0,4228 Grm. gaben 29 Ccm. N, Temp. = 21, Bar. 749 Mm.

	Berechnet.			Gefunden.		
				1.	2.	3.
C_6	= 72	=	38,09	38,22	38,02	—
H_7	= 7	=	3,70	3,78	3,69	—
N	= 14	=	7,41	—	—	7,39
O_6	= 96	=	50,80	—	—	—
	189		100,00			

Die Amidokomensäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen weissen, seideglänzenden Nädelchen mit 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 110° fortgeht.

0,7079 Grm. verloren bei 110° 0,0685 Grm. an Gewicht.

Berechnet.	Gefunden.
9,52 %	9,65 %

Die Amidoverbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, ebenso in starkem Alkohol; mit wenig Eisenchlorid giebt ihre wässrige Lösung eine indigblaue Färbung, die auf Zusatz von mehr Eisenchlorid in Roth übergeht und zuletzt verschwindet. In Aether ist die Amidoverbindung fast unlöslich.

Salzsaure Amidokomensäure,

$$C_5 \begin{matrix} H \\ NH_2 \end{matrix} O_2 \Big\{ \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} + HCl + 3\,H_2O.$$

Die Amidokomensäure löst sich beim Erwärmen in starker Salzsäure auf, beim Erkalten scheidet sich die salzsaure Verbindung in weissen, glimmerartigen Schuppen aus. In Berührung mit kaltem Wasser zersetzten sich die Krystalle in Salzsäure und freie Amidokomensäure. Die salzsaure Amidokomensäure enthält 3 Mol. Wasser, welche beim Stehen über Schwefelsäure und Aetzkalk theilweise fortgehen, vollständig erst, zugleich mit der Salzsäure, beim Erhitzen auf 110°.

1) 0,9258 Grm. der lufttrocknen Subst. verloren bei 110° 0,3195 Grm. an Gewicht = 34,51 %. Berechn. für 1 Mol. HCl + 3 Mol. H_2O 34,60 %.

2) 0,4736 Grm. gaben 22 Ccm. N, Temp. = 20°, Bar. = 756 Mm.

3) 0,5565 Grm. gaben 0,2991 Grm. ClAg.

	Berechnet.			Gefunden.	
C_6	= 72				
N	= 14	= 5,37 %		N = 5,29 %	
Cl	= 35,5	= 13,57 „		Cl = 13,31 „	
H_6	= 6				
O_5	= 80				
$3\,H_2O$	= 54				
	261,5				

Komenamid, $C_5H_2O_2 \Big\{ \begin{matrix} OH \\ CONH_2 \end{matrix}$.

Leitet man in eine ätherische Lösung von Komensäureäther Ammoniak, so entsteht zunächst ein gelber, krystallinischer Niederschlag von dem Ammonsalz des Aethers, welcher sich aber bei längerem Einleiten in das Ammonsalz des Amids verwandelt, dasselbe ist ebenfalls in Aether unlöslich. Filtrirt man den Niederschlag ab und zersetzt ihn mit Salzsäure, so fällt das Amid als schwerer krystallinischer Niederschlag zu Boden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das Amid in weissen Blättchen; siedendes Wasser bewirkt keine Zersetzung desselben, dagegen wird beim Erwärmen mit Natronlauge, unter Ammoniak-

entwicklung, Komensäure regenerirt. Das Amid ist in kaltem Wasser schwer löslich, ebenso in starkem Alkohol; seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

1) 0,4877 Grm. gaben 0,8277 Grm. CO_2 und 0,1455 Grm. H_2O.
2) 0,3289 Grm. gaben 24,8 Ccm. N, Temp. = 8°, Bar. = 762 Mm.

	Berechnet.			Gefunden.
C_6	= 72	=	46,45 %	46,29 %
H_5	= 5	=	3,22 „	3,32 „
O_4	= 64	=	41,29 „	— „
N	= 14	=	9,04 „	9,13 „
	155		100,00	

Das Komenamid ist mit der Komenaminsäure isomer.

Salze des Komenamids.

Das Ammonsalz des Amids ist in kaltem Wasser schwer löslich; beim Stehen über Schwefelsäure zersetzt es sich unter Abgabe von Ammoniak.

Kalisalz, $C_5O_2H_2\begin{cases}OK\\CONH_2\end{cases} + H_2O.$

Das Kalisalz erhält man sehr schön in kleinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln auf Zusatz von alkoholischem Kali zu einer alkoholischen Lösung des Komenamids; bei längerem Stehen scheiden sich die 1 Mol. Wasser enthaltenden Nadeln aus, welche in kaltem Wasser sehr leicht, in Alkohol unlöslich sind.

0,426 Grm. gaben, mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft 0,1735 Grm. SO_4K_2.

Berechnet.	Gefunden.
K = 18,48 %	18,26 %

Die Krystalle verlieren ihr Krystallwasser erst beim Erhitzen über 100°, wobei zugleich eine Zerstörung des Salzes erfolgt.

Komenaminsäure, $C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 2\,aq.$

Schon How[1]) glaubte beim Kochen von Komensäure mit Ammoniak einen Körper bekommen zu haben, welcher

[1]) Ann. Chem. Pharm. 80, 65.

das Hydroxyl eines Carboxyls durch Amid ersetzt enthalte. Da man früher die Komensäure für zweibasisch hielt und demzufolge zwei Carboxyle darin annahm, so hielt How den Körper, welcher nach seiner Anschauung noch ein Carboxyl enthielt, für eine Aminsäure, obgleich er in den Salzen der Komenaminsäure die Fähigkeit derselben, basische Salze zu bilden, erkannt hatte. Später gelang es ihm, auf dem Wege der gewöhnlichen Aetherbildung den Aethyläther der Komenaminsäure darzustellen; er bemerkte aber nicht die Eigenschaft, dass derselbe sich mit Basen zu Salzen vereinige.

Komenaminsäureäther.

Nach How[1]) stellt man den Aethyläther durch Einleiten von Salzsäuregas in absoluten Alkohol, welcher die Komenaminsäure suspendirt enthält, dar. Die klare Lösung wird eingedampft und aus der zurückbleibenden salzsauren Verbindung des Aethers der Aether mit Ammoniak abgeschieden. Aus Wasser erhält man den Aether in feinen weissen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser; seinen Schmelzpunkt beobachtete ich bei 205°.

0,2445 Grm. der lufttrocknen Substanz gaben 0,4248 Grm. CO_2 und 0,1215 Grm. H_2O.

		Berechnet.			Gefunden.
C_9	=	96	=	47,76	47,39
H_{11}	=	11	=	5,47	5,52
O_5	=	40			—
N	=	14			—
		201			

Barytsalz, $\left(C_5H_3NO\begin{cases}O\\COOC_2H_5\end{cases}\right)_2Ba + 2\,aq.$

Der Komenaminsäureäther löst sich mit Leichtigkeit in kaltem, wässrigem Ammoniak auf; fügt man dieser Lösung Chlorbarium zu und lässt längere Zeit stehen, so scheiden sich kleine gelbe Nädelchen des Barytsalzes mit 2 Mol. Kry-

[1]) Edinburgh New Philos. Journ. (New series) 1, 221. — Chemisch-pharmac. Centralbl. 1855, S. 870.

stallwasser aus. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich in heissem; bei 130° verlieren sie ihr Krystallwasser vollständig. Bei längerer Berührung mit heissem Wasser wird dieses Salz unter Abspaltung von Aethyl zersetzt; in Lösung bleibt ein Barytsalz der Komenaminsäure. Fügt man zu dieser Lösung Salzsäure, so scheidet sich die Komenaminsäure in weissen Blättchen aus.

1) 0,184 Grm. des über Schwefelsäure, bis zum constanten Gewicht, getrockneten Salzes gaben 0,079 Grm. SO_4Ba = 25,24 % Ba. Obige Formel verlangt 25,51 % Ba.

2) 0,3433 Grm. verloren bei 130° 0,0235 Grm. an Gewicht = 6,84 % H_2O, berechnet: 6,7 %.

3) 0,1875 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,087 Grm. SO_4Ba = 27,28 % Ba, berechnet: 27,34 % Ba.

Einwirkung von Ammoniak auf Bromkomensäure.

Höchst merkwürdig ist die Bildung der Komenaminsäure aus der Bromkomensäure, welche Entstehungsweise bis jetzt noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Erhitzt man reine Bromkomensäure mit starkem Ammoniak längere Zeit im zugeschmolzenen Rohre bis auf 150°, so erhält man eine schwarze Flüssigkeit, welche das Ammoniaksalz der Komenaminsäure gelöst enthält. Beim vorsichtigen Ansäuern mit Salzsäure fällt die in Wasser schwer lösliche Komenaminsäure in schwarzen Krystallen aus, welche durch Behandeln mit eisenfreier Thierkohle und öfteres Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

1) 0,331 Grm. gaben 0,4593 Grm. CO_2 und 0,1446 Grm. H_2O.

2) 1,3932 Grm. verloren bei 100° 0,2603 Grm. an Gewicht.

3) 0,3072 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 24 Ccm. N, Temp. = 10°, Bar. = 754 Mm.

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_6	= 72	= 37,70	37,84	—	—
H_5	= 5	= 4,71	4,85	—	—
N	= 14	= 9,04	—	—	9,28
O_4	= 64	= —	—	—	—
$2H_2O$	= 36	= 18,84	—	18,68	—
	191				

Oxykomensäure, $C_5O_2H\begin{cases}OH\\OH\\COOH\end{cases}+aq.$

Fügt man zu einer wässrigen Lösung von Bromkomensäure Barytwasser, so erhält man einen gelben, in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag von bromkomensaurem Baryt. Wird derselbe längere Zeit mit einem Ueberschuss von Barytwasser gekocht, so verwandelt er sich in das ebenfalls schwer lösliche Barytsalz der Oxykomensäure. Die Reaction verläuft wegen der Unlöslichkeit des bromkomensauren Baryts sehr langsam und erfordert tagelanges Kochen.

Durch Zersetzen dieses Salzes mit Salzsäure gewinnt man nach dem Eindampfen dieser Lösung und durch Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol die in Alkohol leicht lösliche Oxykomensäure. Dieselbe lässt sich durch Behandeln mit Thierkohle oder durch Ueberführung in das schwer lösliche Ammonsalz leicht rein erhalten.

0,2928 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,4471 Grm. CO_2 und 0,0677 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_5	= 72	= 41,86	41,65
O_5	= 96	= 55,82	—
H_4	= 4	= 2,32	2,56
	172		

Viel einfacher stellt man sich die Oxykomensäure aus der Bromkomensäure durch Kochen mit Salzsäure, resp. Bromwasserstoffsäure oder durch wiederholtes Eindampfen mit diesen Säuren dar.[1])

Die Oxykomensäure krystallisirt aus Wasser in langen weissen Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser oder in kleinen kurzen Prismen mit 1 Mol. Wasser.

Nadeln:

2,445 Grm. der lufttrocknen, nicht verwitterten Substanz verloren bei 110°—120° getrocknet 0,588 Grm. an Gewicht = 24,06 %; berechn. für 3 Mol. H_2O 23,89 %.

An der Luft verwittern die Nadeln sehr schnell und verlieren 2 Mol. Krystallwasser.

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **23**, 439.

Prismen:

0,6455 Grm. verloren bei 120° 0,062 Grm. an Gewicht = 9,6 %; berechnet für 1 Mol. H_2O 9,47 %.

Die Oxykomensäure löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether; ihre wässrige Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid eine blaue, mit mehr eine rothe Färbung.

Oxykomensäureäthyläther, $C_5O_2H\begin{cases}OH\\OH\\COOC_2H_5\end{cases}$.

Den Oxykomensäureäther gewinnt man durch längeres Einleiten von Salzsäure in eine absolut alkoholische Lösung von Oxykomensäure. Man verdampft alsdann zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um, woraus man ihn in kleinen, gut ausgebildeten Prismen erhält, die bei 204° schmelzen.

0,5408 Grm. der über Schwefelsäure, bis zum constanten Gewicht, getrockneten Substanz gaben 0,9563 Grm. CO_2 und 0,1991 Grm. H_2O.

	Berechnet.			Gefunden.
C_8	= 96	=	48,00	48,22
O_6	= 96	=	48,00	—
H_8	= 8	=	4,00	4,09
	200			

Der Oxykomensäureäther löst sich leicht in heissem Alkohol, schwer in kaltem Wasser; seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Diacetyloxykomensäureäthyläther,

$$C_5O_2H\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\\COOC_2H_5\end{cases}.$$

Die Acetylverbindung des Oxykomensäureäthers lässt sich leicht durch Erhitzen des letzteren mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid bis auf 150° im zugeschmolzenen Rohre erhalten. Man erhält eine klare Lösung, aus welcher die Acetylverbindung nach dem Verdampfen des Essigsäureanhydrids zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren

aus absolutem Alkohol erhält man den Acetyläther in kleinen weissen Nadeln, die bei 75° schmelzen.

0,478 Grm. gaben 0,8854 Grm. CO_2 und 0,1847 Grm. H_2O.

	Berechnet. Mono-		Di-		Gefunden.
	acetyloxykomensäureäther.				
C_{10} =	49,59	C_{12} = 144 =	50,70		50,52
O_7 =	46,28	O_8 = 128 =	45,07		—
H_{10} =	4,13	H_{12} = 12 =	4,23		4,29

Der Diacetyloxykomensäureäther ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leicht löslich in heissem; seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Bei längerer Berührung mit kaltem Wasser zersetzt er sich in Essigsäure und Oxykomensäureäther.

Salze der Oxykomensäure.

Die Oxykomensäure ist eine einbasische Dioxysäure; sie besitzt aber drei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome; ihre basischen Salze mit den Alkalien und alkalischen Erden sind gelb gefärbt. Das Silbersalz schwärzt und zersetzt sich schon in der Kälte.

Ammonsalz, $C_5O_2H\begin{cases}OH\\OH\\COONH_4\end{cases}$.

Das Ammonsalz erhält man durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu einer wässrigen Lösung von Oxykomensäure, wobei man einen Ueberschuss von Ammoniak zu vermeiden hat, in Gestalt kleiner weisser, nadelförmiger Krystalle, die sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen.

1) 0,4201 Grm. gaben 0,5865 Grm. CO_2 und 0,1425 Grm. H_2O.
2) 0,4942 Grm. gaben 29,8 Ccm. N. Temp. = 8°, Bar. = 762 Mm.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.
C_5 =	72 =	38,09	38,03	—
O_4 =	96 =	50,79	—	—
H_7 =	7 =	3,71	3,79	—
N =	14 =	7,41	—	7,80
	189	100,00		

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes reagirt sauer; mit Eisenchlorid giebt dieselbe eine blaue Färbung. Die Schwerlöslichkeit des Ammonsalzes in kaltem Wasser macht es zur Reinigung der Oxykomensäure sehr geeignet. In Ammoniak ist das Salz leicht löslich.

Barytsalz, $\left(C_5O_2H\begin{cases}OH\\OH\\COO\end{cases}\right)_2 Ba + 2H_2O.$

Dieses, dem sauren Ammonsalz correspondirende Barytsalz erhält man auf Zusatz von Chlorbarium zu einer wässrigen Lösung von Oxykomensäure. Bei längerem Stehen scheiden sich dicke, kurze Prismen aus, welche in Wasser ganz unlöslich sind.

1) 0,479 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,2165 Grm. SO_4Ba.

2) 0,6705 Grm. gaben 0,3025 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
Ba =	26,51 %	26,55	26,53

Die Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser, welches erst bei 170° weggeht, wobei das Salz vollständig zerstört wird.

Setzt man zu einer stark ammoniakalischen, wässrigen Lösung von Oxykomensäure Chlorbarium, so erhält man das neutrale Barytsalz der Oxykomensäure als gelben, amorphen Niederschlag, welcher schwierig ganz rein zu bekommen ist. Die Analysen von verschiedenen Fällungen gaben folgende Resultate: 51,17 % Ba; 52,23 % Ba; 50,6 % Ba; die Verbindung $\left(C_5O_2H\begin{cases}O\\O\\COO\end{cases}\right)_2 Ba_3$ enthält 54,87 % Ba.

Neutrales Kalisalz, $C_5O_2H\begin{cases}OK\\OK\\COOK\end{cases}$.

Mit weniger Schwierigkeiten ist die Darstellung des neutralen Kalisalzes verbunden. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von Oxykomensäure alkoholisches Kali, so erhält man zunächst einen weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher aus kleinen Würfeln besteht. Derselbe ver-

wandelt sich auf Zusatz von mehr Kali (bis zur alkalischen Reaction) in einen schweren gelben Niederschlag; in demselben sind sämmtliche drei Wasserstoffatome der Oxykomensäure durch Kalium ersetzt.

0,255 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,231 Grm. SO_4K_2 = 40,59 % K; obige Formel verlangt 40,63 % K.

Dieses Kalisalz ist in Alkohol ganz unlöslich, sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Oxykomenaminsäure, $C_6H_5NO_5 = C_5H_2NO\begin{cases}OH\\OH\\COOH\end{cases}$ (?)

Das merkwürdige Verhalten der Komensäure zu Ammoniak veranlasste mich, auch das Verhalten der Oxykomensäure zu Ammoniak zu untersuchen.

Beim Kochen mit Ammoniak erleidet die Oxykomensäure keine Veränderung; erhitzt man aber Oxykomensäure mit starkem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 150°—160°, so erhält man eine schwach gefärbte Lösung, welche das Ammonsalz der der Komenaminsäure entsprechenden Oxykomenaminsäure enthält. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die in kaltem Wasser schwer lösliche Oxykomenaminsäure in braunen Krystallen aus, aus denen durch Behandeln mit Thierkohle kleine weisse Nadeln erhalten werden, die aber durch den beim Umkrystallisiren auftretenden rothen Farbstoff immer etwas röthlich gefärbt sind. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 110° fortgeht.

1) 0,2875 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,444 Grm. CO_2 und 0,0795 Grm. H_2O.

2) 0,528 Grm. gaben 38 Ccm. N, Temp. 21°, Bar. = 754 Mm.

3) 1,036 Grm. verloren 0,0965 Grm. an Gewicht.

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_6	= 72	= 42,10	42,12	—	—
O_5	= 80	= —	—	—	—
H_5	= 5	= 2,92	3,08	—	—
N	= 14	= 8,18	—	8,13	—
	171				
H_2O		= 9,52	—	—	9,31

Die Oxykomenaminsäure ist mit der Amidokomensäure isomer, besitzt aber ganz andere Eigenschaften. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, weissen, gut ausgebildeten Nadeln, die von den feinen, seideglänzenden Nadeln der Amidokomensäure wesentlich verschieden sind. In der wässrigen Lösung derselben erzeugen Chlorbarium und Ammoniak kornblumenblaue Fällungen; in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali versetzt, scheidet sie blaue Flocken aus, die sich in Wasser unter Entfärbung lösen. Die Oxykomenaminsäure löst sich leicht in Säuren, vermag aber mit denselben keine krystallisirbaren Salze zn bilden; aus Salzsäure krystallisirt die reine Oxykomenaminsäure wieder aus. Durch diese Eigenschaft und durch die blauen Metallfällungen unterscheidet sie sich wesentlich von der isomeren Amidokomensäure.

Alkohol löst sie nur wenig, Aether fast gar nicht. Mit salpetersaurem Silber giebt sie einen krystallinischen, weissen Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit schwärzt. Mit Eisenchlorid erzeugt sie dieselbe indigblaue Färbung, wie die Amidokomensäure.

Die Oxykomenaminsäure steht ohne Zweifel zur Amidokomensäure in derselben Beziehung, wie die Pyromekazonsäure[1]) zur Amidopyromekonsäure.

$C_5H_2O_3\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$	$C_5H_3O_2.OH$
Komensäure	Pyromekonsäure
$C_5H(NH_2)O_3\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$	$C_5H_2(NH_2)O_2.OH$
Amidokomensäure	Amidopyromekonsäure
$C_5H_2NO\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}$ (?)	$C_5H_3NO(OH)_2$ (?)
Oxykomenaminsäure	Pyromekazonsäure

Dass die Oxykomenaminsäure und ebenso die Komenaminsäure Analoga der Pyromekazonsäure sind, kann wohl keinem Zweifel unterliegen; ihre Beziehungen zur Komen-

[1]) Ost, dies. Journ. [2] 19, 177.

säure und Pyromekonsäure, insbesondere die Function des Stickstoffatoms, sind indessen noch zu ermitteln. Die Annahme von zwei Hydroxylen in der Pyromekazonsäure würde ihre Beziehungen zum chinonartigen Pyromekazon, $C_5H_3NO_3$, am einfachsten erklären.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Komensäure.

In Anbetracht des merkwürdigen Charakters des Hydroxyls der Komensäure schien es höchst interessant, das Verhalten desselben gegen Reductionsmittel zu untersuchen. Fein gepulverte Komensäure wurde mit der zur Reduction nöthigen Menge Jodwasserstoffsäure, deren Siedepunkt bei 127° lag, längere Zeit am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit begann an den kälteren Theilen innerhalb des Kühlers eine geringe Jodausscheidung, welche trotz des beständigen Erhitzens der Flüssigkeit nicht zunahm. Alsdann wurde die Jodwasserstoffsäure zum Theil abdestillirt und versucht, das in der zurückbleibenden Jodwasserstoffsäure enthaltene Jod mit Wasserdämpfen überzudestilliren, wobei nur sehr geringe Mengen Jod übergingen. Die braun gefärbte Flüssigkeit wurde abgedampft, und der schwarze, schmierige Rückstand untersucht; derselbe enthielt den grössten Theil der angewandten Komensäure. Bei einem zweiten Versuche wurde doppelt so viel Jodwasserstoffsäure, als zur Reduction nöthig, angewandt und in ganz derselben Weise verfahren. Nachdem die Jodwasserstoffsäure und das in grossen Mengen ausgeschiedene Jod entfernt war, blieb ein schwarzer, schmieriger Rückstand zurück, welcher mit Eisenchlorid keine Färbung gab; derselbe enthielt Oxalsäure.

Ueber die Constitution der Komensäure ist durch diese Arbeit nur so viel ermittelt, dass sie zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome enthält, dass ferner der saure Charakter derselben durch ein Carboxyl und ein Hydroxyl bedingt wird, da ich durch Aetherificiren nur ein Alkoholradical und mittelst Essigsäureanhydrid nur ein Acetylradical einführen konnte. — Nur ein Wasserstoffatom liess sich durch Nitryl ersetzen.

Hoffentlich ist es mir gelungen, durch die dargestellten Verbindungen Einiges zur Ermittelung des chemischen Charakters der Komensäure beigetragen zu haben, was für spätere Untersuchungen dieses merkwürdigen Körpers nicht ganz ohne Interesse sein wird.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im Juli 1881.

Methoden und Untersuchungen der physikalischen Chemie;[1])

von

Otto Pettersson.

VI. Thermische und volumetrische Untersuchung des Ameisensäure- und Essigsäurehydrates.

(Tafel I u. II.)

Die neuen experimentellen Methoden, um die Wärmetönung und die Volumveränderung der Körper bei ihrem Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand zu bestimmen (siehe Abschnitt IV und V, S. 151 ff.), geben uns ein Mittel, das Verhalten vieler Körper aus der organischen und anorganischen Chemie beim Schmelzen und Erstarren zu untersuchen.

In den ersten Gliedern der Fettsäurereihe, der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, glaubten wir den sichersten Ausgangspunkt für unsere Untersuchung zu finden, weil diese Säuren — nach unserer Vorstellung — wohl zu den gründlichst untersuchten Körpern der organischen Chemie gehören. Da die physikalische Untersuchung dieser Körper so oft wiederholt worden ist, dürfte man erwarten, dass die physikalischen Constanten der Säurehydrate, wie z. B. Schmelz- und Siedepunkte, spec. Gewichte, Ausdehnung u. s. w. längst endgültig festgestellt wären. Das ist aber nicht der Fall. In der Literatur, besonders in den Lehr-

---

[1]) Vergl. diesen Band, S. 129 ff.

büchern und Handwörterbüchern der organischen Chemie, findet man die verschiedensten Angaben über diese Gegenstände neben einander. Wir hoffen deshalb, dass die folgenden Bemerkungen über das, was man bei den genannten Säurehydraten als das entscheidende Kriterium ihrer chemischen Reinheit zu betrachten hat, nicht unnöthig erscheinen werden.

Auch geringe Mengen fremder Beimischungen, wie Wasser, Salze (und auch wie Rüdorff zeigt, Schwefelsäure, Alkohol u. s. w.) üben auf das physikalische Verhalten der Säurehydrate einen ausserordentlichen Einfluss aus. Deshalb ist ihre Schmelztemperatur als das beste Kriterium[1]) ihrer chemischen Reinheit zu betrachten.

Der wahre Schmelzpunkt des Ameisensäurehydrates ist zuerst von Berthelot gefunden. Früher wurde derselbe immer zu -1^0 oder $+1^0$ angenommen. Es gelang Berthelot[2]), durch wiederholtes partielles Gefrierenlassen grosser Mengen der sogenannten wasserfreien Ameisensäure Produkte von 7^0 bis 8^0 höherem Schmelzpunkt zu gewinnen. Das zuletzt erhaltene Präparat erstarrte etwas über $+8^0$.

Als den wahren Schmelzpunkt des Essigsäurehydrates hat man nach den Versuchen von Rüdorff[3]) $+16{,}70^0$ anzunehmen. Die übrigen Angaben sind höchst verschieden (gewöhnlich zwischen $+13^0$ und $+19^0$). Rüdorff erhielt das reine Hydrat durch wiederholtes Gefrierenlassen wasserhaltiger Säure. Er hat zugleich die Beziehung zwischen Wassergehalt und Schmelzpunkt genau untersucht. Nach ihm erniedrigt ein Wassergehalt von 1 % die Schmelztemperatur des Essigsäurehydrates beinahe um 2^0. Dadurch

---

[1]) Aus praktischen Gründen, weil eine Schmelzpunktbestimmung so ausserordentlich leicht auszuführen ist. Wir werden später zeigen, dass beinahe sämmtliche physikalische Eigenschaften der Säuren eben so stark, wie der Schmelzpunkt durch etwaige Verunreinigungen derselben beeinflusst werden, und dass einige, wie z. B. die latente Schmelzwärme, sogar noch empfindlicher sind.

[2]) Bull. Soc. Chim. 1874. Diese Angabe wird unseres Wissens sonst nirgends erwähnt.

[3]) Pogg. Ann. 1871.

ist die Schmelzpunktbestimmung eine weit schärfere Probe der Reinheit dieser Substanz als irgend eine Analyse. Ein kleiner Wassergehalt, der weder durch Elementaranalyse oder Titriren zu entdecken ist, wird mit einem empfindlichen Thermometer nachgewiesen.

Nach älteren Angaben, die sich in manchen Lehrbüchern der organischen Chemie wiederfinden, soll das Propionsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur[1]) erstarren. In Wurtz' Dictionnaire de Chemie findet man jedoch zugleich die Angabe, dass reines Propionsäurehydrat sich noch unter -21^0 flüssig erhält (von Linnemann). Der wirkliche Gefrierpunkt der Säure wird nicht angegeben. Wir fanden, dass Propionsäure in einer Kältemischung von Schnee und Chlorcalcium zu faserigen, seideglänzenden, asbestähnlichen Krystallmassen erstarrte, welche zwischen -23^0 und -24^0 schmolzen. Die Krystallisation erfolgte aber nicht unmittelbar bei dieser Temperatur, sondern beträchtlich tiefer, weil die Säure eine Ueberschmelzung erlaubt.

Da das Propionsäurehydrat erst bei so ausserordentlich tiefer Temperatur fest wird, mussten wir, wenigstens für dieses Mal, unsere Absicht, das physikalische Verhalten desselben beim Festwerden und in der Nähe des Schmelzpunktes zu untersuchen, aufgeben, und uns auf die Untersuchung des Ameisensäure- und Essigsäurehydrates beschränken. Wir hofften von der chemischen Industrie die nöthigen Quantitäten der drei Säurehydrate von vorzüglicher Reinheit beziehen zu können, und erhielten auch sehr reines Ameisensäure- und Propionsäurehydrat, welches in der chemischen

[1]) Es wäre sehr zu wünschen, dass fernerhin in den Lehrbüchern der Chemie solche Angaben, wie z. B. dass die Ameisensäure bei $+1^0$ oder -1^0 und die Propionsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt, nicht als Thatsachen aufgeführt würden, wenigstens nicht ohne Hinweisung auf die einzig richtige Angabe Berthelot's über die Ameisensäure oder auf die schon längst in der Ann. chim. phys. publicirte Aufklärung über das angebliche Erstarren der Propionsäure bei gewöhnlicher Temperatur: dass dies eine zufällige Eigenschaft unreinen Propionsäurehydrates ist. Auch die zahlreichen, widersprechenden Angaben über Schmelzpunkt, spec. Gewicht und Volum der Essigsäure bedürfen einer Revision.

Fabrik des Herrn Dr. Schuchardt besonders für unseren Zweck dargestellt wurde, das Essigsäurehydrat aber, welches von zwei renommirten Fabrikanten unter Garantie der Reinheit geliefert war, zeigte einen bedeutenden Wassergehalt. Wir mussten uns deshalb aus grossen Mengen (etwa 10 Kgrm.) des reinsten käuflichen Eisessigs durch wiederholtes Umkrystallisiren reines Hydrat bereiten. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Produkte stieg anfangs rasch, nachher immer langsamer und wurde endlich bei + 16,55° vollkommen constant.[1]) Da absolut reines Essigsäurehydrat nach der Angabe von Rüdorff den Schmelzpunkt + 16,70° haben soll, versuchten wir, durch vielfach wiederholtes partielles Gefrieren diesen Punkt zu erreichen, aber umsonst. Entweder beruht also dieser Unterschied von 0,15° auf irgend einer Verschiedenheit der Thermometer, oder wir müssen annehmen, dass es uns nicht gelungen ist, das von Rüdorff charakterisirte, absolut reine Hydrat der Essigsäure zu erhalten, sondern dass wir ein Produkt von 0,075 % Wassergehalt unter den Händen gehabt.

Ameisensäure.

Mol. Gewicht von HCOOH = 46. Spec. Gew.[2]) bei 0° = 1,24482.
Molecularvolum bei 0° = 36,953.

Eine Elementaranalyse von 0,3127 Grm. des Ameisensäurehydrates ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	0,08149 Grm. = 26,06 %	26,08 %
H	0,0133 „ = 4,25 „	4,34 „

Der Schmelzpunkt der Säure war + 7,45°. Um die Schmelzwärme derselben zu bestimmen, wurden 4,8178 Grm. in einer dünnen spiralförmig gebogenen Glasröhre eingeschmolzen, und in dem Quecksilbercalorimeter (siehe Ab-

[1]) Von der in Arbeit genommenen Essigsäuremenge, welche anfangs bei + 12,6° schmolz, erhielten wir schliesslich nur etwa 70 Grm. Hydrat von vollkommen constantem Schmelpunkt = + 16,55°.

[2]) Die spec. Gewichte sind überall auf Wasser von + 4° bezogen.

schnitt I und IV) einer sehr langsamen Abkühlung ausgesetzt, wobei schliesslich, ungefähr bei —7°, das Gefrieren von selbst eintrat. Die Glasröhre zerspringt dabei nicht, weil das Gefrieren organischer Substanzen von keiner Ausdehnung, sondern in der Regel von einer beträchtlichen Zusammenziehung des Volumens begleitet ist.

Thermische Bestimmung:

Gewicht der Substanz	4,8178	Grm.
„ „ Glasröhre in Vers. I und II	12,25	„
„ „ „ „ „ III und IV	12,20	„
„ des Calorim. u. Rührers in Vers. I	43,148	„
„ „ „ „ „ „ „ II, III, IV	43,520	„
„ „ Quecksilbers im Thermometer	25,04	„
„ „ Glasgefässes des Thermometers	2,25	„
Spec. Wärme des Quecksilbers	0,03326	
„ „ „ Eisens	0,108	
„ „ „ Glases	0,1937	

Versuch	Quecksilber im Calorimeter.	Wasserwerth d. Calorim. und Rührers.	Wasserwerth des Glases.	Anfangstemper. $= t$	Corrig. Endtemp. $= \delta_1$	$\delta_1 - t$	Entwick. Wärmemenge.	Latente Schmelzwärme.
I	3838 Grm.	4,663	2,8609	—7,35°	— 5,34°	2,01	273,4	56,75
II	3787 „	4,7001	2,8609	—7,80	— 5,73	2,07	278,1	57,73
III	3790 „	4,7001	2,7988	—6,51	— 4,45	2,06	276,8	57,46
IV	3790 „	4,7001	2,7988	—8,29	— 6,225	2,065	277,5	57,60

Nach diesen Versuchen ist die latente Schmelzwärme der Ameisensäure bei ungefähr $-7{,}5° = 57{,}38$, und wenn das Molekül[1]) HCOOH bei dieser Temperatur erstarrt, wird eine Wärmemenge von 2639 Calorien entwickelt. Diese Werthe bedürfen jedoch einer Correction von der Art, welche wir in Abschnitt IV beim Phosphor erwähnt. Bei den Versuchen hat sich die Temperatur der Ameisensäure von $t°$ auf δ_0[1], d. h. im Durchschnitt um 2,051° erhöht. Die dabei verbrauchte Wärmemenge[2]) $c(\delta_1 - t)$ ist der bei $t°$ entwickelten latenten Schmelzwärme entnommen. Da der Werth

[1]) D. h. das Moleculargewicht in Grammen.

[2]) c = die specifische Wärme des festen Ameisensäurehydrates.

von c nicht bekannt ist, ist diese Correction leider nicht ausführbar. Wenn aber die spec. Wärme des flüssigen Ameisensäurehydrates bekannt wäre, würde man sich jedoch in folgender Weise aushelfen können. Man könnte annehmen, dass das Gefrieren der Hauptmasse der Ameisensäure erst bei der Temperatur δ_1^0 stattgefunden hätte, und dass vorher die Wärmemenge[1]) $C(\delta_1 - t)$ verbraucht wäre, um die Gewichtseinheit der flüssigen Ameisensäure von t^0 auf δ_1^0 zu erwärmen. Der so corrigirte Werth würde die latente Schmelzwärme des Ameisensäurehydrates bei δ_1^0 darstellen. Der Werth von C ist nach unseren Bestimmungen (siehe unten S. 306) zwischen 0^0 und $+ 47^0 = 0{,}519$.

Die latente Schmelzwärme[2]) des Ameisensäurehydrates ist also:

	für 1 Grm.	für d. Molekül.
bei $t = -7{,}5^0$ uncorrigirt	57,38 Cal.	2639 Cal.
„ $\delta_1 = -5{,}45^0$ corrigirt	58,44 „	2688 „

Volumetrische Bestimmung:

Die Bestimmung der Ausdehnung des Ameisensäurehydrates bei verschiedenen Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes wurde mit einem Dilatometer ohne Scalenrohr ausgeführt. Diese Methode, wobei die Ausdehnung durch Wägung der während der Temperaturveränderung eingesogenen oder ausgetriebenen Quecksilbermengen gemessen wird, ist weniger bequem, wenn es sich darum handelt, die Volumveränderung für jeden Grad zu bestimmen. Wir müssen deshalb auf die graphische Darstellung der Ameisensäure als continuirliche Curve verzichten, und beschränken uns darauf, die Molecularvolumina derselben bei bestimmten Temperaturen festzustellen.

---

[1]) C = die spec. Wärme des flüssigen Ameisensäurehydrates.

[2]) Berthelot bestimmte (Compt. rend. 1873) die Lösungswärme der festen und der flüssigen Ameisensäure. Die Lösungswärme des Moleküls HCOOH (im krystallisirten Zustande) wurde zu -2350 Cal., im flüssigen Zustande zu $+80$ Cal. gefunden. Die Wärmemenge, welche zur Veränderung des Aggregatzustandes verbraucht wird, ist also nach Berthelot

$= 2430$ Cal.

Die Constanten des Dilatometers waren folgende:

G = 7,4346 Ccm. bei 0° = $\begin{cases} Q = 3{,}5897 \text{ Ccm. Quecksilber} \\ W = 3{,}8449 \text{ Ccm. Ameisensäure.} \end{cases}$

Der Ausdehnungscoëfficient des Glases wurde zwischen + 0,75° und + 13,80° bestimmt zu 0,0000277 = g. Die Ausdehnung des Glasgefässes ist also:

Gg = 0,0002059 Ccm.

$t°$	Spec. Gew. Pyknometer-bestimmung.	Molecularvol. von HCOOH (flüssig)	Δ Zusammenziehung des Mol. beim Gefrieren.	Molecularvol. von HCOOH (fest)
— 14,4°	—	—	—	32,111
— 8,4	—	36,641	—	—
0	1,2448	36,953	4,553	32,400
+ 6,84	—	37,213	—	—
+ 11,40	1,2308	37,373	—	—
+ 15,13	1,2256	37,532	—	—
+ 19,83	1,2201	37,700	—	—
+ 27,83	1,2095	38,030	—	—
+ 32,83	1,2029	38,239	—	—

Die Ausdehnung des flüssigen Ameisensäurehydrates ist beinahe vollkommen regelmässig zwischen den in vorstehender Tabelle aufgeführten Temperaturgrenzen (— 14,4° und + 32,83°). Das Molekül zieht sich beim Gefrieren[1]) um 4,553 Volumeinheiten zusammen:

= 12,33 % des Mol.-Vol. der flüssigen Säure bei 0°.

Essigsäure.

Mol.-Gew. von CH_3COOH = 60. Spec. Gew. bei + 15,97° = 1,05429.
Mol.-Vol. bei 15,97° = 56,910.

Der Schmelzpunkt des Säurehydrates war + 16,55°. Die Schmelzwärme desselben wurde in ähnlicher Weise wie die der Ameisensäure bestimmt.

Thermische Bestimmung:

Gewicht der Substanz . . . 4,2212 Grm.
„ des Glasrohres . . 11,150 „
(Die übrigen Constanten wie bei der Ameisensäure.)

[1]) Bei 0°.

Versuch	Quecksilber im Calorim.	Wasserwerth d. Calorimet. u. Rührers.	Wasserwerth des Glases.	Anf.-Temp. $= t$	Corrig. End-Temp. $= \delta_1$	$\delta_1 - t$	Entwick. Wärmemenge.	Latente Schmelzwärme
	Grm.							
I.	3777	4,7001	2,2000	+1,52°	+2,89°	1,37	182,7	43,28
II.	3777	4,7001	2,2000	+2,24	+3,63	1,39	185,3	43,91
III.	3777	4,7001	2,2000	+4,11	+5,49	1,38	184,0	43,60
IV.	3777	4,7001	2,2000	+4,19	+5,575	1,385	184,7	43,76

Die latente Schmelzwärme des Essigsäurehydrates ist danach im Mittel 43,66, und wenn das Molekül HCOOH erstarrt, wird eine Wärmemenge von 2619 Calorien entwickelt.

Da die spec. Wärme des festen Essigsäurehydrates unbekannt ist, kann man hier ebenso wenig wie bei der Ameisensäure die Correction $c(\delta_1 - t)$ anwenden. Die spec. Wärme des flüssigen Essigsäurehydrates ist nach unserer Bestimmung[1]) (Seite 307) = 0,497. Die latente Schmelzwärme des Essigsäurehydrates ist also

	für 1 Grm.	f. das Molekül.
bei t = + 1,52° bis + 4,19° uncorrigirt	43,66 Cal.	2619 Cal.
„ δ_1 = + 2,89° „ + 5,575° corrigirt	44,34 „	2650 „

Volumetrische Bestimmung:

Die Ausdehnung der flüssigen und festen Essigsäure wurde mit dem in Abschnitt V beschriebenen Dilatometer untersucht. Das spec. Gew. der flüssigen Säure wurde mit einem feinen Pyknometer[2]) bei 3 verschiedenen Temperaturen + 12,79°, + 15,97° und + 19,03° bestimmt. Die bei diesen Temperaturen aufgeführten Molecularvolumina sind also durch Pyknometerbestimmungen erhalten, die übrigen sind sämmtlich aus den Verschiebungen des Quecksilberfadens im Scalenrohr des Dilatometers berechnet. Das spec.

---

[1]) Die Lösungswärme des krystallisirten Essigsäurehydrates ist nach Berthelot (Compt. rend. 1873) = — 2130 Cal., und die des flüssigen Hydrates bei etwa + 23° = + 240 Cal., bei + 7° = + 400 Cal. Die latente Schmelzwärme wäre also bei etwa + 7° = 2530 Cal.

[2]) Siehe Abschnitt V.

Gewicht des Essigsäurehydrates bei 0° liess sich durch das Pyknometer nicht bestimmen, weil das Hydrat immer noch über 0° erstarrte; es gelang uns aber sehr leicht, mit dem Dilatometer das Molecularvolum bei dieser Temperatur festzustellen. Die folgende Tabelle enthält die Molecularvolumina des Essigsäurehydrates im flüssigen und festen Zustande bei verschiedenen Temperaturen. Tafel II giebt eine graphische Uebersicht der ganzen Volumveränderung der Essigsäure in der Nähe ihres Schmelzpunktes.

t^0	Spec. Gew. Pyknometer-bestimmung.	Molecularvol. v. CH_3COOH (flüssig)	Δ Zusammenziehung d. Mol. b. Gefrieren.	Molecularvol. v. CH_3COOH (fest)
0°	—	55,954	7,195	48,759
+ 3,55	—	56,156	—	—
+ 6,32	—	56,325	7,464	48,861
+ 7,62	—	56,405	—	—
+ 9,12	—	56,501	—	—
+10,02	—	56,572	7,597	48,975
+12,00	—	56,671	—	—
+12,52	—	—	—	49,155
+12,79	1,0576	56,731	—	—
+13,02	—	—	—	49,042
+14,02	—	—	—	49,095
+14,52	—	—	—	49,155
+15,02	—	—	—	49,225
+15,52	—	56,883	7,519	49,364
+15,97	1,0543	56,910	—	—
+16,02	—	—	—	49,683
+16,52	—	56,948	—	—
+19,03	1,0503	57,126	—	—
+19,52	—	57,135	—	—
+24,52	—	57,443	—	—
+29,52	—	57,790	—	—
+34,00	—	58,040	—	—

Die graphische Darstellung (Tafel II) giebt eine anschauliche Vorstellung von dem Verhalten des Essigsäurehydrates. Die Ausdehnung desselben im flüssigen Zustande ist beinahe vollkommen regelmässig ober- und unterhalb des Schmelzpunktes, das feste Essigsäurehydrat dehnt sich in der

Nähe seiner Schmelztemperatur immer stärker aus. Das Molekül CH_3COOH zieht sich, wenn es bei 0° gefriert, um 7,195 Volumeinheiten zusammen:

= 12,58 % des Volums der flüssigen Säure bei 0°.

Uebersicht.

1. Einfluss fremder Körper.

Obschon wir in der Einleitung die charakteristischen Eigenschaften der reinen Säurehydrate

$HCOOH$, CH_3COOH und C_2H_5COOH

ausführlich besprochen, müssen wir noch Folgendes über die Einwirkung geringer Mengen von fremden Substanzen, besonders von Wasser, auf das ganze physikalische Verhalten derselben bemerken. Als Beispiel wählen wir die Essigsäure, weil wir über die Einwirkung fremder Beimengungen auf diese Säure quantitative Bestimmungen mittheilen können.

Der Schmelzpunkt des Essigsäurehydrates wird, nach den Bestimmungen von Rüdorff, welche wir schon erwähnt, durch 0,10 % Wasser um 0,20° herabgesetzt.

Die latente Schmelzwärme ist noch empfindlicher. Wir fanden, dass ein Essigsäurehydrat, welches etwas über + 11° schmolz, die latente Wärme = 36,40[1]) hatte. Die moleculare Schmelzwärme dieser Säure würde also 2184 Calorien (uncorrigirt) statt 2619 betragen.

Um den Einfluss einer bestimmten Wassermenge auf die Zusammenziehung des Essigsäuremoleküls beim Gefrieren festzustellen, bereiteten wir ein Gemisch von 30,220 Grm. Essigsäurehydrat und 0,7834 Grm. Wasser und unterwarfen 4,9165 Grm. davon einer Dilatometerbestimmung. Die moleculare Zusammensetzung und das Volum dieser Säure, welche 97,49 % Essigsäurehydrat enthielt, bei + 12° schmolz und bei 0° das spec. Gewicht 1,07851 hatte, war folgende:

Das Moleculargewicht der Säure = 61,55 = $\left\{\begin{array}{l} CH_3COOH = 60 \\ 0{,}086\ H_2O = 1{,}55 \end{array}\right\}$

[1]) Statt 43,66, wie oben S. 300, für das wasserfreie Hydrat gefunden wurde.

Berechnetes Molecularvolum der Säure = 57,509 bei 0° flüssig
= (55,954 + 1,555).
Gefundenes Molecularvolum der Säure = 57,070 bei 0° flüssig.

Bei der Verbindung zieht sich also das Volum um 0,439 Einheiten[1]) zusammen. Die schraffirte Linie auf Tafel II giebt eine Idee von dem Verlauf des Schmelzens und der Ausdehnung dieser Säure. Die Verschiedenheit der beiden Curven zeigt, wie ausserordentlich die kleine Wassermenge (= 0,080 Mol. H_2O) den ganzen Schmelzprocess des Essigsäuremoleküls modificirt.

Die Dichte und moleculare Raumerfüllung der festen Säurehydrate ist bisher wenig untersucht worden. Man hat eine Bestimmung des spec. Gewichtes der festen Essigsäure von Persoz, wonach dasselbe bei + 8,5° = 1,100 betragen würde. Diese Bestimmung würde ein Molecularvolum[2]) von 54,5 anzeigen. Mit unserem Dilatometer wurde bei + 10,02° das Molecularvolum = 48,975 gefunden. Um die Ursache dieses auffallenden Widerspruchs aufzuklären, machten wir den folgenden Gegenversuch. Ein Sprengel'sches Pyknometer wurde bei 0° vollständig mit Essigsäurehydrat gefüllt. Ein Schenkel desselben tauchte in ein Becherglas mit Quecksilber, und als man die offene Spitze des anderen Schenkels mit etwas fester Essigsäure berührte, trat sogleich das Gefrieren[3]) von dieser Seite ein und die Zusammenziehung beim Festwerden der flüssigen Essigsäure wurde durch die Menge des eingesogenen Quecksilbers bestimmt. Das spec. Gewicht wurde = 1,1149 und das Mole-

---

[1]) d. h. bei 0°.

Bei + 9,12° ist das berechnete Molecularvol. = 58,056 } Δ = 0,486
„ + „ „ „ gefundene „ = 58,570 }
„ +15,97° „ „ berechnete „ = 58,466 } Δ = 0,475
„ „ „ „ gefundene „ = 57,991 }
u. s. w.

[2]) Die Molecularvolumina der festen und flüssigen Essigsäure nach Persoz sind in Tafel II mit + s. und + l. aufgeführt.

[3]) Da das reinste Essigsäurehydrat, welches wir darstellen konnten, niemals im offenen Gefäss auf 0° abgekühlt werden konnte, ohne vorher zu erstarren, wurde zu diesem Versuche ein Hydrat mit einem Schmelzpunkt von etwa + 16,35° angewandt.

cularvolum[1]) der festen Essigsäure = 53,816, also vollkommen übereinstimmend mit Persoz' Angabe, gefunden. Dieser Versuch zeigt, dass das von Persoz gefundene Gewicht sich auf lufthaltiges Hydrat beziehen muss. Die Sache ist so: absorbirte Luft wirkt auf das Volum einer Flüssigkeit sehr wenig ein, beim Festwerden derselben wird aber jede Spur von Luft ausgeschieden, und wenn man das Volum der Flüssigkeit mit der eingeschlossenen Luft misst, erhält man ein Resultat, welches, wie hier z. B., die Zusammenziehung der Essigsäure beim Gefrieren um 5,05 Volumeinheiten oder etwa um 70 % zu klein angiebt. Ganz ähnlich verhalten sich sämmtliche Flüssigkeiten, welche wir untersucht haben, z. B. Benzol, Phenol, Nitrobenzol, Dimethylanilin u. s. w.

Um den Einfluss des Wassergehaltes auf das physikalische Verhalten der Säurehydrate zu erfahren, untersuchten wir folgende Mischungen von HCOOH und CH_3COOH mit verschiedenen Wassermengen auf ihre Siedetemperatur, Dampfdichte und spec. Wärme (mit Hülfe des Eiscalorimeters[2]) von Bunsen).

Siedetemperatur:

Ameisensäure.

Zusammensetzung nach Molekülen.	Zusammensetzung nach pCt.	Siedetemperatur.
HCOOH (rein, Schmelzpunkt + 8,43°)	100 % Hydr. + 0 % aq	100,5°
HCOOH + 0,0322 H_2O	100 „ „ + 1,262 % aq	101° bis 101,5°
HCOOH + 0,0518 H_2O	100 „ „ + 2,028 „ „	101,2° „ 101,5°
HCOOH + 0,27 H_2O	100 „ „ + 10,579 „	105,3° „ 105,4°

[1]) Das Molecularvolum des festen lufthaltigen Essigsäurehydrates bei 0° nach unserer Bestimmung ist in der Tafel mit dem Zeichen + + aufgeführt.

[2]) Wir mussten zu dieser Methode Zuflucht nehmen, weil die Quantität der ganz wasserfreien Ameisensäure vom Schmelzpunkt + 8,43°, die wir durch Auskrystallisiren kleiner Mengen aus der Säure vom Schmelzpunkt + 7,45° erhielten, sehr klein war.

Essigsäure.

Zusammensetzung nach Molekülen.	Zusammensetzung nach pCt.	Siedetemperatur.
CH_3COOH (rein, Schmelzp. +16,55°)	100 % Hydr. + 0 % aq	117,1°
$CH_3COOH + 0{,}0376\ H_2O$	100 „ „ + 1,13 % aq	114,9 bis 115,1°
$CH_3COOH + 0{,}0638$ „	100 „ „ + 1,915 % aq	115,1°
$CH_3COOH + 0{,}280$ „	100 „ „ + 8,414 % aq	108,5 bis 109,0°

Die Kochpunkte sind sämmtlich bei 749 Mm. bestimmt. Mit zunehmendem Wassergehalt steigt die Siedetemperatur bei der Ameisensäure und sinkt bei der Essigsäure.

Dampfdichte:

Folgende Bestimmungen sind von dem Verfasser und Dr. Ekstrand gemeinschaftlich ausgeführt nach der von uns in den Berichten der chem. Gesellschaft zu Berlin (Bd. 13, 1191) beschriebenen Methode.

Ameisensäure (theor. Dichte = 1,59).

Erhitzt im Dampf von	Temperatur	HCOOH rein	Temperatur	100 HCOOH + 1,262 % aq	Temperatur	100 HCOOH + 2,028 % aq	Temperatur	100 HCOOH + 10,579 % aq
Toluol	111,50°	= 2,387	111,10°	= 2,215	111,10°	= 2,193	—	—
	111,78	= 2,379	—	—	111,00	= 2,189	—	—
Terpentinöl	160,00	= 1,824	161,00	= 1,705	—	—	161,00°	= 1,480
	160,00	= 1,809	—	—	—	—	—	—
Nitrobenzol	214,00	= 1,625	214,00	= 1,584	—	—	214,00	= 1,428
	214,00	= 1,630	—	—	—	—	—	—
	214,00	= 1,622	—	—	—	—	—	—

Essigsäure (theor. Dichte = 2,08).

Erhitzt im Dampf von	Temperatur	100 CH_3COOH rein	Temperatur	100 CH_3COOH +1,13 % aq	Temperatur	100 CH_3COOH +1,915 % aq	Temperatur	100 CH_3COOH +8,414 % aq
Terpentinöl	157,50°	=2,747	161,0°	=2,527	160,80°	=2,501	160,50°	=2,298
	160,90	=2,640	160,1	=2,570	—	—	—	—
	161,10	=2,620	—	—	—	—	—	—
Nitrobenzol	214,00	=2,229	214,00	=2,140	—	—	214,00	=2,122
	214,00	=2,217	214,00	=2,157	—	—	—	—

Die gefundenen Dampfdichten der reinen Säurehydrate zeigen, dass die allmähliche, mit steigender Temperatur fortlaufende Dissociation der Moleküle n[HCOOH] und m[CH_3COOH] im Dampfzustande beinahe vollkommen mit den Angaben von Bineau und Cahours, sowie mit den neuerdings von W. Gibbs aus der Gastheorie berechneten Werthen übereinstimmen. Eine Beimischung von Wasser wirkt herabsetzend auf die Dampfdichte der Säurehydrate.

Specifische Wärme:

In Glashülsen eingeschmolzene Mengen der Präparate wurden im Dampf von CS_2 ($t = 46°$ und $47°$) und von kochendem Wasser erhitzt und in das Eiscalorimeter geworfen. Die spec. Wärme von Glas ist sehr veränderlich mit der Temperatur. Im Mittel von vielen Versuchen erhielten wir:

Spec. Wärme von Glas zwischen 0° und + 46,15° = 0,1852
" " " " " 0° " +100° = 0,1987

Ameisensäure. Spec. Wärme.

Temperaturgrenzen.	Reines HCOOH	100 Thle. HCOOH +1,262 % aq	100 Thle. HCOOH +2,028 % aq	100 Thle. HCOOH +10,579 % aq
0° — + 47°	0,512	0,495	0,510	0,529
0° — +100°	0,518	0,497	—	0,531
" "	0,520	—	—	—

Essigsäure. Spec. Wärme.

Temperatur-grenzen.	Reines CH_3COOH	100 Thle. CH_3COOH +1,130 % aq	100 Thle. CH_3COOH +1,915 % aq	100 Thle. CH_3COOH +8,414 % aq
0° — + 47°	0,479	0,497	0,502	0,513
0° — +100°	0,498	0,514	—	0,5540
„ „	0,496	—	—	—

Der verschiedene Einfluss der Temperatur und des Wassergehaltes auf Ameisensäure und Essigsäure ist sehr bemerkenswerth.

Die spec. Wärme der Ameisensäure variirt fast gar nicht mit der Temperatur.

Die spec. Wärme der Essigsäure (besonders der wasserhaltigen) steigt mit der Temperatur.

Durch Zusatz von Wasser wird die spec. Wärme von Ameisensäure nicht oder jedenfalls sehr wenig verändert; die spec. Wärme von Essigsäure wird dagegen nicht unbedeutend erhöht.

2. Vergleichung der physikalischen Eigenschaften der Moleküle HCOOH und CH_3COOH.

Die überraschende Aehnlichkeit, welche sich zwischen dem Ameisensäure- und Essigsäurehydrat zeigte, sobald wir zwei der wichtigsten Constanten, welche in dieser Arbeit bestimmt wurden, die latente Schmelzwärme und die Ausdehnung beim Schmelzen nicht auf die Gewichtseinheit, sondern auf das Moleculargewicht der Hydrate berechneten, hat uns veranlasst, sämmtliche Bestimmungen auf diese Quantitäten

$$HCOOH = 46 \text{ und } CH_3COOH = 60$$

zu beziehen. Die Analogie der beiden Körper wird dadurch anschaulicher.

Die Molecularwärme der Hydrate[1]) fanden wir:

[1]) Aeltere Bestimmungen: Molecularwärme von HCOOH = 24,66 (Kopp) und 27,78 (Favre und Silbermann). Molecularwärme von CH_3COOH = 27,71 (zwischen + 15° und + 20° Regn.).

Spec. Wärme v.	HCOOH zw. 0° — + 47° = 0,512.	Molecularw. =	23,55
„ „ „	HCOOH „ 0° — + 100° = 0,519.	„ =	23,87
„ „ „	CH_3COOH „ 0° — + 47° = 0,479.	„ =	28,74
„ „ „	CH_3COOH „ 0° — + 100° = 0,497.	„ =	29,82

Die latente Schmelzwärme der Hydrate ist nach unseren Bestimmungen, auf das Molekül berechnet:

Latente Schmelzwärme von HCOOH = 2694
„ „ „ CH_3COOH = 2657.

Da der Unterschied dieser Zahlen vollkommen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler fällt, schliessen wir, dass die moleculare Schmelzwärme des Ameisensäure- und Essigsäurehydrates gleich gross ist.

Die Zusammenziehung des Ameisensäure- und Essigsäuremoleküls beim Festwerden ist folgende:

Zusammenziehung v. HCOOH = 12,33% des Vol. d. flüss. Säure bei 0°.
„ „ CH_3COOH = 12,58 „ „ „ „ „ „ „ „ „

Eigentlich sollte man diejenigen Volumveränderungen mit einander vergleichen, welche jedes Hydrat bei seinem Schmelzpunkt erleidet. Das ist aber nicht möglich, weil die Säuren im festen Zustande gar kein bestimmtes Volum bei ihrem Schmelzpunkt haben. Die festen Hydrate gehen schon in der Nähe desselben allmählich über in den flüssigen Zustand. Obgleich 0° keine „correspondirende Temperatur" der beiden Hydrate ist, müssen wir doch aus der Uebereinstimmung der angeführten Zahlen schliessen, dass die Moleküle sich beim Erstarren proportional zusammenziehen.

Die Ausdehnung der Volumeinheit[1]) für 1° (der Ausdehnungscoëfficient) der Hydrate ist nach unseren Bestimmungen, welche sich allerdings nur auf Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes erstrecken:

Der Ameisensäure	Der Essigsäure
Von 0° bis + 15,13° = 0,001035	Von 0° bis + 15,52° = 0,001069
„ 0° „ + 32,83° = 0,001060	„ 0° „ + 34,00° = 0,001096

Die Aehnlichkeit der Ausdehnungscoëfficienten ist bemerkenswerth, besonders weil dieselben mit zwei verschie-

[1]) Bei 0°.

denen Dilatometern bestimmt sind, welche die Ausdehnung in verschiedener Weise (s. oben S. 299 u. 300) angeben und ausserdem nicht einmal denselben Rauminhalt und dieselben Constanten haben. Wir halten es deshalb für wahrscheinlich, dass die Ausdehnung der beiden Hydrate zwischen den von uns untersuchten Temperaturgrenzen annähernd dieselbe ist. Wir heben noch folgenden Grund für diese Ansicht hervor: Wenn man bei der Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten als Einheit nicht das Volum bei 0°[1]), sondern das Volum jeder Säure bei ihrem Schmelzpunkt nimmt, so wird die Ausdehnung[2]) für jeden Grad

der Ameisensäure	der Essigsäure
zwisch. 0° u. + 15,13° = 0,001028	zwisch. 0° u. + 15,52° = 0,001051
„ 0° „ + 32,83° = 0,001052	„ 0° „ + 34,00° = 0,001077

welche Zahlen das analoge Verhalten der Hydrate noch deutlicher hervortreten lassen.

Die Ausdehnung der festen Säurehydrate zeigt wahrscheinlich ein ähnliches Verhalten; da diese Ausdehnung aber in der Nähe des Schmelzpunktes eine unregelmässige ist, lässt sich eine Uebereinstimmung hier schwieriger nachweisen.

So viel ist gewiss, dass die Moleküle des Ameisensäure- und Essigsäurehydrates beim Schmelzen und in der Nähe des Schmelzpunktes eine proportionale Ausdehnung zeigen, und dass also die Veränderung der Einheit des Volums beider Säuren gleich gross[3]) ist. Deshalb giebt die graphische Darstellung der Volumveränderung des Essigsäurehydrates zugleich ein anschauliches Bild der Ausdehnung eines gleichen Volums[4]) Ameisensäurehydrates beim Schmelzen und Erwärmen. Man braucht sich nur zu er-

[1]) Welche keine correspondirende Temperatur ist.

[2]) Kopp fand den Ausdehnungscoëfficient der Ameisensäure

zwischen 0° und + 50° = 0,001038
„ 0° „ + 50° = 0,001090

[3]) Der Ausdehnungscoëfficient der Essigsäure wurde immer ein wenig grösser als der der Ameisensäure gefunden.

[4]) Nicht des Molecularvolums.

innern, dass der Schmelzpunkt der Säure nicht bei +16,55°, sondern bei + 7,45° liegt.

Die beiden Quantitäten der Hydrate, welche chemisch homolog und äquivalent sind:

$$HCOOH = 46 \text{ und } CH_3COOH = 60,$$

zeigen also auch in ihrem physischen Verhalten die folgende Uebereinstimmung:

Die Volume derselben im Dampfzustand sind bei derselben Temperatur[1]) und demselben Druck gleich gross (Avogadro's Gesetz).

Sie entwickeln beim Festwerden dieselbe Wärmemenge (s. diese Untersuchung).

Ihr Volum zieht sich beim Festwerden relativ gleich viel zusammen (s. diese Untersuchung).

Ihre Ausdehnung beim Erwärmen ist wenigstens in der Nähe des Schmelzpunktes proportional (s. diese Untersuchung).

Ueber einige neue Gehirnstoffe;

von

Eugen Parcus.

Im Jahre 1792 erhielt Fourcroy[2]) durch Extraction des Gehirns mit heissem Alkohol eine Lösung, welche beim Erkalten eine in Blättern krystallisirende Substanz ausschied.

Dieser alkoholische Auszug, welcher ausser Cholesterin die interessantesten chemischen Verbindungen des Gehirns: das Lecithin, Protagon und Cerebrin gelöst enthält, ist seitdem der Ausgangspunkt so mancher mühevoller Untersuchungen hervorragender Forscher gewesen, ohne dass indessen die daraus hervorgegangenen Resultate unsere Kenntnisse von diesen Stoffen erheblich erweitert hätten.

---

[1]) Wenn dieselbe hinreichend hoch ist.

[2]) Ann. Chim. Phys. **16**, 282.

Während jedoch Lecithin[1]) aus dem Gehirn rein dargestellt wurde und sein Vorkommen in Eiern, aus welchen es leichter isolirt werden kann, zu seiner Erforschung wesentlich beitrug; während es sogar in neuester Zeit gelungen ist, das von Liebreich[2]) entdeckte Protagon, das lange Zeit für ein Gemenge von Cerebrin mit Lecithin gehalten wurde, rein darzustellen, scheint ein Gleiches nicht mit dem Cerebrin der Fall gewesen zu sein.

Müller[3]), welcher das Cerebrin zuerst phosphorfrei erhielt, giebt zwar an, durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen reines Cerebrin dargestellt zu haben, doch wichen spätere, wenn auch noch so dürftige Angaben anderer Forscher über die Zusammensetzung des Cerebrins von den seinigen so bedeutend ab, dass es der Mühe werth erschien, diese Frage auf's Neue zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung zu machen.

Unbekannt mit Lecithin und der Thatsache seiner Zersetzung durch Kochen mit Alkohol, bedienten sich ältere Forscher, wie Fourcroy, zur Darstellung der Gehirnstoffe dieses Lösungsmittels bei der Siedetemperatur. Da sie gleichzeitig eine gründliche Reinigung der aus dem erkalteten Auszuge ausgefallenen Substanzen vorzunehmen unterliessen, so stellten die von ihnen beschriebenen Körper ein Gemenge von Cerebrin, Protagon, Cholesterin und Lecithinresten dar, in welchem die beiden erstgenannten Stoffe die vorherrschenden Bestandtheile bildeten.

Hierher gehören: Vauquelin's[4]) weisse und rothe fette Materie; ebenso Couerbe's[5]) Cerebrot, Cephalot, Stearoconot und Eléencephol.

Fremy[6]) wendete zwar dieselbe Methode an, doch ist seine Cerebrinsäure jedenfalls eine reinere Substanz, als Vauquelin's und Couerbe's Körper. Dieses Produkt,

[1]) Diaconow, Med. Centralbl. 1868.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **134**, 29 (1865).
[3]) Das. **105**, 361.
[4]) Ann. Chim. Phys. **81**, 37 (1812).
[5]) Das. [2] **56**, 164 (1834).
[6]) Journ. de Pharm. **27**, 453 (1840).

welches von v. Bibra und von W. Müller[1]) für Cerebrin gehalten wurde, hat nichts mit letzterem gemein, besitzt dagegen eine grosse Aehnlichkeit mit Liebreich's[2]) Protagon und stimmt bezüglich seiner Zusammensetzung mit dem Protagon Gamgee's und Blankenhorn's[3]) überein.

	Liebreich's Protagon. Mittel.	Gamgee's u. Blankenhorn's Protagon. Mittel.	Fremy's Cerebrinsäure.
C =	66,74	66,39	66,7
H =	11,74	10,69	10,6
N =	2,80	2,39	2,3
P =	1,23	1,068	0,9
O =	17,40	19,43	19,5

Mit Protagon theilt Fremy's Cerebrinsäure weiter die Eigenschaft, erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung zu schmelzen. Ob sie jedoch mit dem Protagon als identisch anzusehen ist, lässt sich vorerst nicht entscheiden. Zunächst widerspricht dieser Auffassung die Art der Darstellung, wie sie Fremy anwandte. Derselbe kochte das Gehirn mit absolutem Alkohol, um ihm Wasser zu entziehen und die Albuminstoffe zu coaguliren. Das Coagulum wurde mit heissem Aether extrahirt, welcher abdestillirt die Cerebrinsäure zurückliess. Diese wurde in heissem, mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Alkohol gelöst, und das beim Erkalten Ausgeschiedene zur weiteren Reinigung mehrmals aus kochendem Aether umkrystallisirt. Es ist daher möglich, dass seine Cerebrinsäure nur aus Zersetzungsprodukten des Protagons bestand. Diese Ansicht wird durch die Thatsache unterstützt, dass Protagon[4]) durch Kochen mit Aether eine Zersetzung erleidet; im vorliegenden Falle jedoch dürfte dieselbe nur von geringem Belang sein, da zu jener Zersetzung 15stündiges Kochen erforderlich ist.[5])

Wenn es sich daher aus weiteren Untersuchungen er-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **105**, 361.
[2]) Das. **134**, 29 (1865).
[3]) Hoppe-Seyler's Ztschr. **3**, 260 (1879).
[4]) Gamgee u. Blankenhorn, a. a. O. S. 280.
[5]) Das. S. 280.

giebt, dass Protagon durch kurzes Kochen in seinen Lösungsmitteln nicht verändert wird, so gewinnt die Ansicht der Identität der Cerebrinsäure Fremy's mit dem Protagon Gamgee's und Blankenhorn's an Gewicht. Fremy giebt weiter an, Salze der Cerebrinsäure erhalten zu haben. Das Barytsalz hat er analysirt. Nach Liebreich[1]) wird Protagon durch Kochen mit Barytwasser zersetzt. Wendet man letzteres auf die Cerebrinsäure Fremy's an, so beging Fremy nur den Fehler, die gebildeten Salze für Salze der Cerebrinsäure anzusehen. v. Bibra setzte die Untersuchungen über die Cerebrinsäure Fremy's fort, doch machte er nicht den ätherischen, sondern den alkoholischen Auszug des Gehirns zum Ausgangspunkte seiner Untersuchung, wodurch er eine von Fremy's Cerebrinsäure abweichende Substanz erhalten musste.[2]) Diese Substanz kochte er mit Kali, zersetzte das gebildete cerebrinsaure Kali mit Salzsäure und erhielt durch Wiederholung dieser Operationen reine Cerebrinsäure. Diese besass jedoch nicht die Eigenschaft, mit Basen Verbindungen einzugehen, und widerstand ziemlich lange der Einwirkung concentrirter Säuren.

Geht schon aus diesem Verhalten hervor, dass v. Bibra's Cerebrinsäure eine widerstandsfähigere Substanz als die Cerebrinsäure Fremy's war, so weisen auch alle sonstigen Eigenschaften derselben darauf hin, dass sie ein durch phosphorhaltige Körper verunreinigtes Cerebrin darstellte. Es ist daher merkwürdig, dass die Analysen derselben fast dieselben Resultate wie Fremy's Cerebrinsäure lieferten.

	Fremy's Cerebrinsäure.	v. Bibra's Cerebrinsäure.
C	= 66,7	66,79
H	= 10,6	10,65
N	= 2,3	2,51
P	= 0,9	0,52
O	= 19,5	19,52

[1]) Ann. Chem. Pharm. **134**, 29.

[2]) Die Angaben über die v. Bibra'sche Cerebrinsäure habe ich, da ich der Originalabhandlung nicht habhaft werden konnte, der Arbeit W. Müller's: Ueber die chemischen Bestandtheile des Gehirns (Ann. Chem. Pharm. **105**, 361), welche sich mit Ausführlichkeit über die v. Bibra'sche Cerebrinsäure verbreitet, entnommen.

Auch Müller[1]) ging in seiner Untersuchung von der Cerebrinsäure Fremy's aus. Er wich aber bedeutend von der Darstellungsweise seiner Vorgänger ab, indem er, Liebig nachahmend, das Gehirn vor der Extraction mit Alkohol mit Barytwasser anrieb und zum Sieden erhitzte. Er erreichte durch diese Methode unbewusst die Entfernung des damals noch unbekannten Lecithins, welches bei dieser Operation in seine Componenten zerfällt, die mit Ausnahme des Neurins an Baryt gebunden werden. Ein Theil der entstandenen Produkte geht in das basische Filtrat über, während ein anderer Theil bei der weiter vorzunehmenden Extraction mit kochendem Alkohol ungelöst zurückbleibt. Müller erhielt beim Erkalten dieses alkoholischen Auszuges einen voluminösen, weissen Niederschlag, welcher, mit kaltem Aether erschöpfend ausgezogen, einen gelblichen Rückstand hinterliess, der beim wiederholten Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol eine seiner Angabe nach vollkommen reine Substanz lieferte.

Da dieselbe in ihren Lösungen neutral reagirte und auch sonst keine Eigenschaften besass, welche sie als eine Säure charakterisirten, nannte er sie Cerebrin und stellte gestützt auf einige Elementaranalysen, welche im Durchschnitt 68,45 % C, 11,20 % H und 4,6 % N lieferten, für sie die Formel $C_{34}H_{33}NO_6$ auf. Dieses Cerebrin besitzt die Eigenschaften, wie sie bis in die neueste Zeit in verschiedenen Lehrbüchern angeführt worden sind.

Seit Müller, dessen Arbeit im Jahre 1858 erschien, ist nur selten der Versuch gemacht worden, das Cerebrin aus der Gehirnmasse zu isoliren, es fanden sich daher nur wenige weitere Angaben über diesen Körper vor.

Liebreich[2]) hielt das Cerebrin für ein Zersetzungsprodukt seines Protagons; es gelang ihm aber nicht, in den durch Kochen mit Barytwasser hervorgegangenen Spaltungsprodukten des Protagons Cerebrin nachzuweisen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **105**, 361.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **134**, 42.

Andere[1]) erhielten, wie Müller, phosphorfreies Cerebrin, fanden aber weniger Stickstoff als dieser.

Otto und Köhler[2]) gaben sogar an, stickstofffreie Cerebrine dargestellt zu haben; die von ihnen beschriebenen Stoffe sind jedoch nicht identisch.

Weiter hat Thudichum[3]) neben zahlreichen anderen Körpern vier phosphorfreie, stickstoffhaltige Substanzen aus dem Gehirn erhalten, welche er Cerebrin, Stearoconot, Kerasin und Phrenosin benennt, und für welche er folgende Formeln aufstellt:

Cerebrin, Stearoconot $C_{34}H_{68}N_2O_8$

Phrenosin $C_{31}H_{67}NO_8$

Kerasin $C_{46}H_{91}NO_9$.

Von Zersetzungen des Cerebrins war nur bekannt, dass es durch Kochen mit Säuren eine Lösung giebt, welche alkalisches Kupferoxyd reducirt.[4]) Dieses Verhalten, sowie die Fähigkeit dieser Lösungen, die Ebene des polarisirten Lichtes zu drehen, hat zu der Annahme veranlasst, dass das Cerebrin ein Glucosid sei. War es daher schon von grossem Interesse, den Nachweis zu führen, ob Cerebrin Stickstoff enthalte oder stickstofffrei sei (Köhler und Otto), so wurde dasselbe durch die Aussicht noch wesentlich gesteigert, der Reindarstellung des Cerebrins das Studium der Zersetzungsprodukte folgen lassen zu können.[5]) Da Müller sein Cere-

[1]) Bourgoin, Bull. Soc. chim. **21**, 482.

[2]) Virchow's Archiv **41**, 265.

[3]) Chemical news **31**, 112.

[4]) Diaconow, Med. Centralbl. 1868, No. 7.

[5]) Die Spaltung des Cerebrins ist in der Folge von Geoghegan vorgenommen worden. Derselbe erhielt durch Behandeln des Cerebrins mit concentrirter Schwefelsäure und Fällen der erhaltenen Lösung mit Wasser eine Kupferoxyd reducirende saure Lösung und eine stickstofffreie, in Aether lösliche Substanz, welche er Cetylid nannte. Das letztere zersetzt sich beim Schmelzen mit Aetzkali unter Entwickelung von Wasserstoff und Methan. Aus dem Rückstande erhielt derselbe durch Ansäuern mit Salzsäure und Extrahiren mit Aether eine Substanz, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, beim Abkühlen in ge-

brin erst durch mehrmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten hatte, lag es nahe, darauf zu achten, was für eine Substanz in der alkoholischen Mutterlauge gelöst bleiben würde.

I. Voruntersuchung.

Das Cerebrin wurde nach der Methode von Müller dargestellt. Ochsengehirn, von Blut und Membranen befreit, wurde durch Aufkochen mit Barythydrat coagulirt, das Coagulum mit kaltem Alkohol und Aether behandelt und dann mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten fiel eine beträchtliche Menge eines flockigen Niederschlages aus, welcher getrocknet und verbrannt einen Rückstand hinterliess, in welchem Phosphor nachgewiesen werden konnte. Dieser Niederschlag wurde mehrmals mit kaltem Aether behandelt und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gereinigte Cerebrin zeigte sich weisser und aschefreier, als das früher erhaltene; in Wasser erhitzt quoll es auf. Natronlauge und concentrirte Säure verhinderten diese Quellung.

Beim Umkrystallisiren war ein Rückstand geblieben, welcher sich nur bei anhaltendem Kochen in Alkohol löste und in heissem Wasser unverändert blieb. Er erwies sich als ein Barytsalz, dessen Säure, der Fettsäurereihe angehörig, wahrscheinlich Stearinsäure war.

Die Ausbeute an Cerebrin war eine geringe. Aus drei Gehirnen erhielt ich nur wenige Gramme, welche beim Umkrystallisiren noch beträchtliche Mengen in der Mutterlauge zurückliessen. Aus diesen fiel nach 1—2 Tagen, manchmal

---

wundenen blättrigen Krystallen ausfiel. Der Schmelzpunkt dieser Substanz, sowie das Barytsalz, welches dieselbe lieferte, führte ihn zu dem Schluss, dass er es mit Palmitinsäure zu thun habe. Das Auftreten von Wasserstoff liess ihn vermuthen, dass die Palmitinsäure aus Cetylalkohol hervorgegangen sei, und dieser Alkohol wahrscheinlich in Verbindung mit einem Kohlehydrat darin enthalten sei, wofür ihm das entweichende Grubengas zu sprechen schien. Der durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure abgespaltene Stickstoff war zum Theil in Gestalt von Platinsalmiak durch Zusatz von Platinchlorid zur schwefelsauren Lösung nachweisbar; die Kupferlösung reducirende Substanz hielt er für eine Säure.

auch kurz nachdem abfiltrirt worden war, eine flockige gallertartige Masse nieder.

Die Analysen des Cerebrins lieferten bezüglich des Kohlenstoffs und Wasserstoffs unbefriedigende, in weiten Grenzen schwankende Resultate. Ich erhielt:

69,25 % C	12,10 % H
68,65 „ „	12,07 „ „
68,22 „ „	11,06 „ „
69,35 „ „	12,29 „ „
70,17 „ „	12,34 „ „
70,35 „ „	11,79 „ „

Dagegen stimmten die Stickstoffbestimmungen besser überein. Sie ergaben:

2,63 % N
2,61 „ „
2,63 „ „

also 2 % weniger als Müller gefunden hatte. Bei weiteren Analysen wurden einmal 3,01 % N, dann, nachdem häufiger umkrystallisirt worden war,

2,16 % N
2,36 „ „
2,03 „ „
2,26 „ „

erhalten.

Das Cerebrin löste sich in Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht in der Wärme und fiel daraus beim Verdunsten in mikroskopischen Kugeln nieder. Von Chloroform aufgenommen bildete es beim Abkühlen einen wachsartigen, durchscheinenden Kuchen, welcher beim Erhitzen vollständig schmolz, ohne der Hinzufügung von mehr Chloroform zu bedürfen. Das Cerebrin zeigte sonst alle die Eigenschaften, wie sie von Müller angegeben worden waren.

Durch Behandeln des Cerebrins mit absolutem Alkohol bei 40° erhielt ich eine Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrte. Der von siedendem Alkohol aufgenommene Rückstand fiel beim Erkalten seiner Lösung in Pulverform nieder.

Es geht daraus hervor, dass das Cerebrin ein Gemenge

von zwei Körpern gewesen ist. Die Voruntersuchung hatte demnach folgende Resultate geliefert:

1) Das Cerebrin enthält etwas über 2 % N.

2) Beim Umkrystallisiren des Cerebrins bleibt eine Substanz in der Mutterlauge zurück, welche die Eigenschaft besitzt, sich aus concentrirten heissen Lösungen beim Erkalten als Gallerte auszuscheiden.

II. Eigentliche Untersuchung.

Zur weiteren Verfolgung der in der Voruntersuchung gefundenen Resultate war die Darstellung grösserer Mengen Substanz erforderlich.

Es wurde hierbei folgendermaassen verfahren:

Das von Membranen und Blut befreite Ochsengehirn wurde mehrfach mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann durch einen leinenen Sack gepresst und mit concentrirtem Barytwasser unter Umschütteln zum einmaligen Aufkochen erhitzt. Hierauf liess ich das Ganze einige Zeit stehen, bis sich das Coagulum zu Boden gesetzt hatte. War die überstehende Lösung klar, so konnte die Operation als beendet angesehen werden; war sie dagegen trübe, so musste nach Zusatz von einer weiteren Menge Barythydrat noch einmal aufgekocht werden. Dann wurde filtrirt, der Niederschlag mit heissem, fast kochendem Wasser ausgewaschen, alsdann getrocknet und im Kolben mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler unter fortwährendem Umschütteln erhitzt, heiss filtrirt und der Rückstand in derselben Weise noch 4—5 Mal extrahirt. Der erste Auszug schäumte gewöhnlich sehr stark, schied aber beim Erkalten wenig aus. Erst aus den folgenden Auszügen fiel das Cerebrin beim Erkalten reichlicher nieder, aber noch mit Cholesterin verunreinigt. Um die Hauptmenge dieser letzteren Substanz zu entfernen, wurde das Cerebrin einmal mit grossen Mengen kalten Aethers, sodann aber in Drechsel's Extractionsapparat mit heissem Aether erschöpft, nachdem ich mich vorher überzeugt hatte, dass auf diese Weise nur verhältnissmässig geringe Mengen von Cerebrin gelöst werden. Das rohe Cerebrin, welches eine klebrige Beschaffenheit besessen hatte, wurde nach mehr-

tägigem Behandeln mit heissem Aether staubtrocken und pulverisirbar. Die ersten ätherischen Auszüge lieferten sehr ansehnliche Mengen von Cholesterin; die späteren waren cholesterinfrei, setzten aber beim Erkalten weisse, flockige Niederschläge ab. Da ich dieselben für Cerebrin hielt, wurde das Extrahiren mit heissem Aether aufgegeben.

Auf diese Weise verarbeitete ich über 90 Ochsengehirne, sie lieferten etwa 250 Grm. Rohcerebrin. Dieses war stark aschehaltig, aber phosphorfrei.

Das Rohcerebrin wurde einmal aus Alkohol bei 60° umkrystallisirt, um das bei der Voruntersuchung erwähnte, ungelöst bleibende Barytsalz zu entfernen. Der Rückstand enthält stets noch Cerebrin. Um dieses zu gewinnen, kocht man den Rückstand mit Alkohol und behandelt den aus der abgekühlten, alkoholischen Lösung erhaltenen Niederschlag so lange mit Alkohol bei 60°, als sich noch etwas löst.

In der Mutterlauge zeigte sich die gallertartige Ausscheidung wieder. Um dieses löslichere Produkt rascher zu entfernen, wurde die ganze Menge des Cerebrins aus grossen Quantitäten Alkohol umkrystallisirt. Die dabei gewonnenen Mutterlaugen liess ich zwei Tage stehen; dann erst wurde die ausgeschiedene Gallerte von der Flüssigkeit getrennt. Das bis auf einen geringen Rest abdestillirte Filtrat hinterliess eine gelbe Lösung, welche beim Erkalten ansehnliche Mengen eines weissen, flockigen Körpers ausschied. Diesen will ich der Kürze halber mit D und die aus der Mutterlauge sich absetzende Gallerte mit M bezeichnen. Das zweimal umkrystallisirte Cerebrin wurde, nachdem es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet worden war, analysirt. Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer ausgeführt. Der Stickstoffgehalt wurde nach der Methode von Dumas bestimmt.

1) 0,4515 Grm. lieferten 0,4533 Grm. H_2O und 1,1490 Grm. CO_2, entsprechend 11,16 % H und 69,40 % C.

2) 0,2980 Grm. verbrannt lieferten 0,3055 Grm. H_2O und 0,7575 Grm. CO_2, entsprechend 11,39 % H und 69,33 % C.

3) 0,2380 Grm. lieferten 0,2570 Grm. H_2O und 0,6090 Grm. CO_2, entsprechend 11,99 % H und 69,78 % C.

4) 0,4164 Grm. lieferten 7,9 Ccm. bei 12° und 760 Mm. = 0,00937807 Grm. N = 2,25 % N bei 0° und 760 Mm.

5) 0,4390 Grm. lieferten 7,4 Ccm. bei 5° und 752 Mm. = 0,0089568 Grm. = 2,04 % N bei 0° und 760 Mm.

2mal umkrystallisirtes Cerebrin.

	1.	2.	3.	Mittel.
C =	69,40	69,33	69,78	69,50
H =	11,16	11,39	11,99	11,51
N =	2,25	2,04	—	2,145

Durch abermaliges Umkrystallisiren auf die oben angegebene Weise erhielt ich weitere Mengen der Substanzen M und D.

Das jetzt fünfmal umkrystallisirte Cerebrin ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0,3445 Grm. lieferten 0,3502 Grm. H_2O und 0,8750 Grm. CO_2, entsprechend 11,29 % H und 69,27 % C.

2) 0,3097 Grm. lieferten 0,3128 Grm. H_2O und 0,7909 Grm. CO_2, entsprechend 11,22 % H und 69,64 % C.

3) 0,2470 Grm. lieferten 0,2535 Grm. H_2O und 0,6280 Grm. CO_2, entsprechend 11,40 % H und 69,34 % C.

4) 0,5970 Grm. lieferten 10,8 Ccm. N bei 13,5° und 767,5 Mm. = 0,0128629 Grm. = 2,15 % N bei 0° und 760 Mm.

5) 0,7765 Grm. lieferten 14,4 Ccm. N bei 18° und 765,5 Mm. = 0,0167517 Grm. = 2,16 % N bei 0° und 760 Mm.

5mal umkrystallisirtes Cerebrin.

	1.	2.	3.	Mittel.
C =	69,27	69,34	69,64	69,42
H =	11,29	11,40	11,22	11,30
N =	2,15	2,16	—	2,155

Die Mittel der Analysen von zweimal und fünfmal umkrystallisirtem Cerebrin ergaben demnach:

	2mal umkrystallisirtes Cerebrin.	5mal umkrystallisirtes Cerebrin.
C =	69,50	69,42
H =	11,51	11,30
N =	2,145	21,55

woraus eine genügende Uebereinstimmung hervorgeht. Dieses Resultat bewies, dass die Zusammensetzung des Cerebrins durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr verändert wird, und berechtigte zu dem Schluss, dass die in der Mutterlauge

zurückgebliebene Substanz entweder Cerebrin oder ein dem Cerebrin nahe stehender, vielleicht isomerer Körper sei.

Um dies mit Sicherheit festzustellen, wurde das Cerebrin wieder mehrmals umkrystallisirt. Die Ausscheidungen in der Mutterlauge verminderten sich mit jeder Krystallisation, und hörten schliesslich bis auf geringe Mengen eines pulverigen Niederschlages, welcher dem gelöst gebliebenen Cerebrin zugeschrieben werden konnte, ganz auf. Dieser Umstand bestätigte, dass M kein Cerebrin sei, denn letzteres hätte sich jedes Mal in gleichen Mengen aus der Mutterlauge ausscheiden müssen.

Im Ganzen war nun 8 Mal umkrystallisirt worden. Weitere Analysen ergaben folgende Resultate:

1) 0,0846 Grm. lieferten verbrannt 0,0865 Grm. H_2O und 0,2150 Grm. CO_2, entsprechend 11,36 % H und 69,31 % C.

2) 0,3043 Grm. lieferten verbrannt 5,4 Ccm. N bei 16° und 749,5 Mm. = 0,00620733 Grm. N = 2,04 % N bei 0° und 760 Mm.

Folgende Tabelle enthält die Mittel der Analysen des 2mal, 5mal und 8mal umkrystallisirten Cerebrins.

	2mal umkryst. Cerebrin.	5mal umkryst. Cerebrin.	8mal umkryst. Cerebrin.
C =	69,50	69,42	69,31
H =	11,51	11,30	11,36
N =	2,145	2,155	2,04

Leider berechtigten die gewonnenen Zahlen nicht zur Aufstellung einer Formel, da Cerebrin, im Platintiegel verbrannt, eine nicht unbedeutende Menge Asche hinterliess.

0,6100 Grm. lieferten 0,0018 Grm. = 0,295 % Asche.

In demselben konnte Kohlensäure und auch Barium nachgewiesen werden, was für die Gegenwart einer fetten Säure sprach. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen wurde Cerebrin mit Wasser angerieben, in den erhaltenen Brei Kohlensäure eingeleitet und dann abfiltrirt.

0,5572 Grm. lieferten nun 0,0007 Grm. = 0,12 % Asche.

Durch wiederholtes Waschen mit kohlensäurehaltigem Wasser wurde alsdann ein Cerebrin erhalten, welches, aus Alkohol umkrystallisirt und verbrannt, nur noch unwägbare

Spuren von Asche hinterliess. Eine Analyse des Cerebrins gab folgendes Resultat:

0,1773 Grm. lieferten verbrannt 0,1853 Grm. H_2O und 0,4475 Grm. CO_2, entsprechend 11,61 % H und 68,84 % C.

Das so gereinigte Cerebrin fiel aus alkoholischen Lösungen als weisses Pulver zu Boden, mikroskopische Kugeln darstellend. In langsam verdunstenden Lösungen wurden häufig am Rande des Uhrglases in ausserordentlich geringen Mengen auftretende feine Blättchen beobachtet. Mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem diese löslicher schienen als Cerebrin, genügte nicht, sie zu entfernen, so dass die Annahme nahe lag, Cerebrin möge durch Kochen mit diesem Lösungsmittel eine Zersetzung erleiden. Fünf- bis sechstägiges Kochen mit Alkohol am Rückflusskühler, oder ebenso langes Erhitzen mit dieser Flüssigkeit bis 100° im zugeschmolzenen Rohre reichten jedoch nicht hin, das Cerebrin zu verändern. Die Reinigungsversuche wurden deshalb wieder aufgenommen, und es gelang schliesslich, durch fortgesetztes Umkrystallisiren Cerebrin zu erhalten, welches keine Spuren mehr von jenen Blättchen aufwies. Somit blieb nur der Schluss übrig, dass dieselben aus der alkoholischen Lösung durch das ausfallende Cerebrin stets mit niedergerissen worden waren.

Der Stickstoffgehalt der Substanz M war folgender:

0,5954 Grm. lieferten verbrannt 11,00 Ccm. N bei 14° und 746 Mm. Druck = 0,01269971 Grm. = 2,13 % N bei 0° und 760 Mm.,

also eben so viel wie die Analysen des Cerebrins selbst ergeben hatten. M konnte aber noch Cerebrin enthalten. Eine Probe wurde in absolutem Alkohol gelöst, und ein Theil der Lösung auf dem Uhrglase verdunstet. Es schieden sich Cerebrinkugeln aus, umhüllt von netzartig verzweigten Fäden. Die von diesen Kugeln abgegossene Lösung lieferte bei weiterer Verdunstung sehr feine, rosettenförmig gruppirte Nadeln und zugleich am Rande in geringer Menge Blättchen denen gleich, welche sich schon früher als Verunreinigungen des Cerebrins ergeben hatten. Demnach bestand M aus einem Gemenge von drei Substanzen. Zweien von diesen

gebe ich, als bis jetzt noch nicht beobachteten, unbekannten Körpern die Namen Homocerebrin und Enkephalin.

Von Cerebrin wurden sie auf folgende Weise getrennt:

Eine heisse concentrirte Lösung von M wurde langsam abgekühlt und einige Zeit bei der Temperatur erhalten, bei welcher Ausscheidung beginnt. Dabei fiel das Cerebrin als der unlöslichere Theil zu Boden; aus zu concentrirten Lösungen scheidet sich aber auch ein Theil des in Nadeln krystallisirenden Homocerebrins aus. Das Filtrat enthielt Homocerebrin, durch Enkephalin verunreinigt. Aus der Lösung schied sich das Homocerebrin als Gallerte oder in Häuten an den Wänden haftend aus. Daneben fanden sich auch Kugeln, welche sich als ein Gemenge von Homocerebrin und Enkephalin ergaben.

Da die Untersuchung von M drei Substanzen geliefert hatte, war es wahrscheinlich, dass auch D ein solches Gemenge darstellte. Die fein gepulverte Substanz wurde mit kaltem Aether behandelt, welcher aber nichts aufnahm. Dann wurde der Stickstoffgehalt bestimmt. D lieferte:

2,70 % N
2,36 „ „
2,51 „ „

Dieses giebt als Mittel 2,53 % N, also fast 0,5 % N mehr, als Cerebrin enthält.

Die mikroskopische Untersuchung ergab sodann, dass D aus Homocerebrin und Enkephalin bestand.

Der in D gefundene höhere Stickstoffgehalt musste dem Enkephalin zukommen, denn die Analysen des Cerebrins sowohl wie diejenigen von M, welches letzteres der Hauptsache nach ein Gemenge von Cerebrin und Homocerebrin darstellte, hatten weniger Stickstoff ergeben. Da aus der Untersuchung hervorging, dass Homocerebrin von Enkephalin in alkoholischer Lösung sich nicht trennen liess, wurde zur Scheidung beider Aceton benutzt, und zunächst durch häufiges Umkrystallisiren das aus M gewonnene Homocerebrin vollständig von Enkephalin befreit.

Will man sich von der Reinheit der Produkte überzeugen, so nimmt man eine ganz geringe Menge der zu prü-

fenden Substanz in heissem Alkohol auf, und zwar nur so viel, dass dieselbe auch nach dem Erkalten gelöst bleibt. Man lässt dann einen Theil der Lösung langsam, aber nicht vollständig verdunsten und untersucht den Rückstand unter dem Mikroskop.

Bei rascher Ausscheidung fallen sowohl Homocerebrin, als auch Enkephalin, insbesondere aber ein Gemenge von beiden, in mikroskopischen Kugeln nieder, welche sich nur wenig von denen des Cerebrins unterscheiden. Solche Produkte können alsdann zu dem falschen Schlusse verleiten, Homocerebrin und Enkephalin seien fähig, unter geeigneten Verhältnissen in Cerebrin überzugehen.

Bei vollständigem Verdunsten der Lösung schrumpfen alle drei Körper zu anscheinend structurlosen Massen zusammen.

Das gereinigte Cerebrin wurde nun analysirt. Zu den Analysen 3) und 4) wurde solches Cerebrin verwendet, welches aus der Mutterlauge von umkrystallisirtem Cerebrin erhalten worden war.

1) 0,3786 Grm. lieferten 0,3900 Grm. H_2O und 0,9596 Grm. CO_2, entsprechend 11,45 % H und 69,125 % C.

2) 0,2507 Grm. lieferten 0,2608 Grm. H_2O und 0,6344 Grm. CO_2, entsprechend 11,55 % H und 69,01 % C.

3) 0,3426 Grm. lieferten 0,3535 Grm. H_2O und 0,8689 Grm. CO_2, entsprechend 11,465 % H und 69,17 % C.

4) 0,3423 Grm. lieferten 0,3510 Grm. H_2O und 0,8670 Grm. CO_2, entsprechend 11,40 % H und 69,07 % C.

5) 0,157 Grm. lieferten 0,163 Grm. H_2O und 0,3982 Grm. CO_2, entsprechend 11,54 % H und 69,17 % C.

6) 0,2306 Grm. lieferten 0,237 Grm. H_2O und 0,5830 Grm. CO_2, entsprechend 11,42 % H und 68,95 % C.

7) 0,5065 Grm. lieferten 9 Ccm. bei 19° und 761 Mm. = 0,010364 Grm. N = 2,04 % N bei 0° und 760 Mm.

8) 0,3148 Grm. lieferten 6,4 Ccm. bei 19° und 756 Mm. = 0,00732081 Grm. N = 2,33 % N bei 0° und 760 Mm.

9) 0,4300 Grm. lieferten 7,5 Ccm. bei 16° und 755 Mm. = 0,008692 Grm. N = 2,02 % N bei 0° und 760 Mm.

10) 0,4525 Grm. lieferten 8,5 Ccm. bei 20° und 751 Mm. = 0,00960594 Grm. N = 2,12 % N bei 0° und 760 Mm.

Folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Analysen zusammengestellt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel.
C =	69,125	69,01	69,17	69,07	69,17	68,95	69,08
H =	11,45	11,55	11,465	11,40	11,54	11,42	11,47
N =	2,04	2,02	2,12	2,33	—	—	2,13

Vermittelst dieser Zahlen lassen sich folgende Formeln aufstellen:

1) $C_{70} H_{140} N_2 O_{13}$

	Berechnet.	Gefunden.
C =	69,08 %	69,08 %
H =	11,51 „	11,47 „
N =	2,30 „	2,13 „
O =	17,11 „	17,32 „

2) $C_{76} H_{154} N_2 O_{14}$

C =	69,19 %	69,08 %
H =	11,68 „	11,47 „
N =	2,12 „	2,13 „
O =	17,01 „	17,32 „

3) $C_{80} H_{160} N_2 O_{15}$

C =	69,16 %	69,08 %
H =	11,53 „	11,47 „
N =	2,02 „	2,13 „
O =	17,29 „	17,32 „

Letztere Formel dürfte der Zusammensetzung des Cerebrins am nächsten kommen, denn die dafür berechneten Mengen stimmen mit den Zahlen, welche die Analysen ergaben, insbesondere aber mit den gefundenen Stickstoffmengen, gut überein, mit Ausnahme der einen Analyse, welche 2,33 % N lieferte.

Dann folgen die Analysen von Homocerebrin:

1) 0,1494 Grm. lieferten 0,1603 Grm. H_2O und 0,3842 Grm. CO_2, entsprechend 11,92 % H und 70,135 % C.

2) 0,145 Grm. lieferten 0,1514 Grm. H_2O und 0,3735 Grm. CO_2, entsprechend 11,60 % H und 70,25 % C.

3) 0,316 Grm. lieferten 0,329 Grm. H_2O und 0,812 Grm. CO_2, entsprechend 11,57 % H und 70,08 % C.

4) 0,2451 Grm. lieferten 0,255 Grm. H_2O und 0,6283 Grm. CO_2, entsprechend 11,56 % H und 69,91 % C.

5) 0,163 Grm. lieferten 0,1684 Grm. H_2O und 0,4714 Grm. CO_2, entsprechend 11,48 % H und 69,84 % C.

6) 0,2705 Grm. lieferten 0,2785 Grm. H_2O und 0,694 Grm. CO_2, entsprechend 11,44 % H und 69,97 % C.

7) 0,5341 Grm. lieferten 9,9 Ccm. bei 18° und 765,5 Mm. = 0,01138042 Grm. = 2,13 % N bei 0° und 760 Mm.

8) 0,3260 Grm. lieferten 6,5 Ccm. bei 16° und 749 Mm. = 0,0074663 Grm. = 2,29 % N bei 0° und 760 Mm.

9) 0,397 Grm. lieferten 7,9 Ccm. bei 19° und 756 Mm. = 0,0090366 Grm. = 2,27 % N bei 0° und 760 Mm.

Resultate dieser Analysen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel.
C =	70,135	70,25	69,01	70,08	69,84	69,97	70,06
H =	11,92	11,60	11,56	11,57	11,48	11,44	11,595
N =	2,13	2,29	2,27	—	—	—	2,23

Formeln für Homocerebrin:

1) $C_{70}H_{138}N_2O_{12}$

	Berechnet.	Gefunden.
C =	70,12 %	70,06 %
H =	11,52 „	11,595 „
N =	2,33 „	2,23 „
O =	16,03 „	16,115 „

2) $C_{76}H_{152}N_2O_{13}$

C =	70,155 %	70,06 %
H =	11,69 „	11,595 „
N =	2,155 „	2,23 „
O =	16,00 „	16,115 „

3) $C_{80}H_{158}N_2O_{14}$

C =	70,07 %	70,06 %
H =	11,53 „	11,595 „
N =	2,04 „	2,23 „
O =	16,35 „	16,115 „

Man ersieht aus dieser Reihe von Formeln, welche sich für Cerebrin und Homocerebrin aufstellen lassen, dass vorläufig ohne genauere Kenntniss der Spaltungsprodukte die atomistische Zusammensetzung von Cerebrin und Homocerebrin mit Sicherheit nicht angegeben werden kann. Doch lassen sich zwischen den Formeln von Cerebrin und Homocerebrin interessante Beziehungen finden. Jeder Formel für Cerebrin entspricht eine solche für Homocerebrin, welche sich nur durch ein Molekül Wasser unterscheidet.

Cerebrin.	Homocerebrin.
$C_{70}H_{140}N_2O_{13}$	$= C_{70}H_{138}N_2O_{12} + H_2O$
$C_{76}H_{154}N_2O_{14}$	$= C_{76}H_{152}N_2O_{13} + H_2O$
$C_{80}H_{160}N_2O_{15}$	$= C_{80}H_{158}N_2O_{14} + H_2O$

Vergleicht man weiter Formel 1) für Cerebrin mit Formel 2) für Homocerebrin, so kommt man zu der Vermuthung, dass man es mit homologen Körpern zu thun habe.

$$\begin{array}{l} C_{76}H_{152}N_2O_{13} \\ C_{70}H_{140}N_2O_{13} \\ \hline C_6\ H_{12} \qquad = (CH_2)_6 \end{array}$$

Dasselbe Resultat liefert Formel 2) für Cerebrin, verglichen mit der Formel 1) für Homocerebrin:

$$\begin{array}{l} C_{76}H_{154}N_2O_{14} \\ C_{70}H_{138}N_2O_{12} \\ \hline C_6\ H_{16}\ \ O_2 = (CH_2)_6 + 2\,H_2O \end{array}$$

Von Enkephalin habe ich nur wenige Analysen ausgeführt, da zu weiteren das Material nicht ausreichte.

1) 0,1425 Grm. lieferten 0,151 Grm. H_2O und 0,358 Grm. CO_2, entsprechend 11,77 % H und 68,52 % C.

2) 0,2175 Grm. lieferten 0,224 Grm. H_2O und 0,5445 Grm. CO_2, entsprechend 11,44 % H und 68,28 % C.

3) 0,217 Grm. lieferten 5,8 Ccm. bei 19° und 755,5 Mm. = 0,0067151 Grm. = 3,09 % N bei 0° und 760 Mm.

Resultate der Analysen von Enkephalin.

	1.	2.	Mittel.
C =	68,52	68,28	68,40
H =	11,77	11,44	11,60
N =	3,09	—	3,09

Für Enkephalin lässt sich die Formel $C_{102}H_{206}N_4O_{19}$ aufstellen.

	Berechnet.	Gefunden.
C =	68,38 %	68,40 %
H =	11,51 „	11,60 „
N =	3,13 „	3,09 „
O =	16,98 „	16,91 „

Zwei Stickstoffbestimmungen wurden mit anderer Substanz ausgeführt, welche jedoch, wie es scheint, nicht die gleiche Reinheit besass.

1) 0,3615 Grm. lieferten 7,7 Ccm. bei 13° und 757 Mm. = 2,57 % N bei 0° und 760 Mm.

2) 0,3655 Grm. lieferten 7,9 Ccm. bei 14° und 755 Mm. = 2,55 % N bei 0° und 760 Mm.

Hieraus ergeben sich 0,50 % N weniger, als aus der ersten Bestimmung.

I. Cerebrin.

Das gereinigte Cerebrin stellt getrocknet einen schneeweissen Körper dar, welcher von kochendem Alkohol leicht aufgenommen wird und beim Erkalten der Lösung sich als krystallinisch erscheinendes Pulver wieder ausscheidet. In der Wärme löst es sich in Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig und vielen anderen Mitteln auf, ist dagegen in kaltem, wie auch in heissem Aether gänzlich unlöslich. Aus mehreren Lösungsmitteln, insbesondere aber aus Aceton fällt es nicht als Pulver, sondern in Flocken nieder, welche unter dem Mikroskop zum Theil verfilzt, zum Theil als Kugeln erscheinen. Das aus alkoholischer Lösung gewonnene Cerebrin besitzt dagegen stets das Aussehen von farblosen, durchsichtigen Globuliten, welche sich zu traubenförmigen Gebilden von ausserordentlicher Zartheit und Schönheit der Gestaltung ordnen. Die einzelnen Kügelchen sind dabei zum Theil so klein, dass sie selbst bei 900facher Vergrösserung nur als feine Lichtpunkte erscheinen. Sie erweisen sich dann als sehr schwach anisotrop. In ausgebildeten Krystallen habe ich es niemals erhalten. Reibt man es mit conc. Schwefelsäure an, so erhält man eine hellgelbe klare Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen an der Luft eine purpurrothe, später grau werdende Haut abscheidet, wobei die Lösung farblos wird. Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Cerebrin vermag aus mit Feuchtigkeit gesättigter Luft etwas über 2 % Wasser aufzunehmen, ist also nicht stark hygroskopisch.

Im Reagensglas sehr vorsichtig erhitzt, schmilzt es zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit ohne Zersetzung. Erhitzt man es dagegen behufs Schmelzpunktbestimmung, so tritt bei 145° eine Zersetzung ein, welche sich durch schwache Gelbfärbung kundgiebt; man kann alsdann bis auf 160° erhitzen, ohne dass die Färbung erheblich stärker wird. Ueber 160° tritt starke Bräunung ein, verbunden mit beginnender Schmelzung; anhaltend auf 170° erhitzt, verwandelt es sich in eine braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer zähen Masse erstarrt. Nimmt man diese mit Alkohol auf und verdunstet die erhaltene Lösung, so scheiden sich weisse Flocken ab, welche aus mikroskopisch kleinen Kugeln bestehen und kein Cerebrin mehr sind. Wird die geschmolzene Masse im Reagensglas weiter erhitzt, so entwickelt sich zunächst ein nicht unangenehmer Geruch nach gebratenem Fleisch, dann aber entweichen scharfe, beissende Dämpfe, wie sie Talg oder andere Fette liefern, wenn man sie mit saurem schwefelsauren Kali erhitzt. Der Rückstand verbrennt auf dem Platinblech unter Entflammung und hinterlässt eine Kohle, welche beim gelinden Glühen rasch und vollständig verschwindet. In heissem Wasser quillt Cerebrin auf, jedoch nicht stark. Kühlt man ab, so setzt es sich in Flocken zu Boden.

Verbindungen von Cerebrin mit Basen, Salzen oder Säuren wurden trotz zahlreicher, in dieser Richtung angestellter Versuche nicht erhalten. In seinen Lösungen reagirte es neutral.

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser erleidet es keine Zersetzung. Eben so wenig wird es durch einmaliges Aufkochen mit concentrirtem Barytwasser angegriffen, dagegen vollständig zersetzt durch fortgesetztes Kochen mit dieser Base.

Die geringen Veränderungen, welche es nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler mit alkoholischer Kalilauge zeigte, beweisen seine ausserordentliche Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung dieses Reagenses.

Die Produkte der Zersetzung des Cerebrins, welche man durch Einwirkung von Salzsäure oder mehrstündiges Kochen

mit Barythydrat erhält, habe ich zu studiren unternommen, ohne aber zu wesentlichen Resultaten zu gelangen.

Einmal verhalten sich jene Zersetzungsprodukte den Lösungsmitteln gegenüber ziemlich ähnlich, dann aber scheint es, dass die primär gebildeten Produkte durch die angewandten Reagentien sofort eine weitere Veränderung erleiden, welche ein unentwirrbares Gemenge zur Folge hat. Die Resultate dieser Versuche führe ich, so weit sie erwähnenswerth sind, hier an.

Wird Cerebrin mit verdünnter Salzsäure mehrere Stunden gekocht, so schwimmen schliesslich nur noch einige weisse Flocken in der sonst gelblich gefärbten Flüssigkeit.

Das salzsaure Filtrat, welches mit Leichtigkeit alkalische Kupferlösung reducirt, scheint ausser anderen Produkten etwas Zucker zu enthalten, denn beim Eindampfen bilden sich stets humusartige Massen und der charakteristische Geruch nach verbranntem Zucker tritt auf. Bessere Resultate als die Behandlung mit Baryt und Salzsäure scheint die trockne Destillation des Cerebrins zu ergeben.

Aus Mangel an Material konnte jedoch ein eingehendes Studium der hierbei auftretenden Produkte nicht vorgenommen werden.

Das durch Erhitzen von Cerebrin erhaltene Destillat riecht nach verbranntem Zucker. Durch gleichzeitiges Behandeln desselben mit Aether und Wasser wird es gelöst. Die wässrige Lösung reagirt sauer und reducirt alkalisches Kupferoxyd, wie auch salpetersaures Silberoxyd. Die ätherische Lösung reagirt neutral und setzt beim Verdunsten eine in farblosen Blättchen krystallisirende Substanz ab, welche keinen Stickstoff enthält. Sie kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden und schmilzt dann bei 55°.

Fasst man die erhaltenen Resultate zusammen, so darf man aus der Reduction von alkalischer Kupferlösung, aus dem Geruch nach verbranntem Zucker, sowie der Bildung humusartiger Massen beim Eindampfen der salzsauren Lösung, endlich aus den Produkten der trocknen Destillation von Cerebrin auf die Gegenwart eines Kohlehydrates im Cere-

brin schliessen. — Festzustellen, welcher Art dies ist, muss weiteren Untersuchungen überlassen bleiben.

Von den im Vorhergehenden beschriebenen Eigenschaften des Cerebrins verdient, abgesehen von seiner procentigen Zusammensetzung, als abweichend von früheren Angaben hervorgehoben zu werden:

1) die Bildung einer hellgelben Lösung mit concentrirter Schwefelsäure; 2) die Unlöslichkeit in heissem Aether; 3) die geringe Quellung in kochendem Wasser; 4) die geringen hygroskopischen Eigenschaften; 5) die Fähigkeit ohne Zersetzung zu schmelzen; 6) sein hoher Zersetzungspunkt überhaupt, und endlich 7) die eingreifende Veränderung, welche es durch längeres Kochen mit Barytwasser erleidet.

Fremy's Cerebrinsäure, welche durch Extraction des Gehirns mit heissem Aether erhalten worden war, konnte deshalb kein Cerebrin sein.

Müller's Cerebrin muss wegen des hohen Stickstoffgehaltes von 4,6 %, sowie anderer Umstände wegen, als verunreinigtes Cerebrin betrachtet werden. Otto's Cerebrin und Köhler's Myelomargarin stehen als stickstofffreie Substanzen in keiner Beziehung zu Cerebrin, oder können doch nur Spaltungsprodukte desselben sein. Von Thudichum's phosphorfreien Substanzen, dem

Cerebrin Stearoconot	$C_{34}H_{68}N_2O_8$
Phrenosin	$C_{34}H_{67}NO_8$
Kerasin	$C_{46}H_{91}NO_9$,

habe ich die procentige Zusammensetzung berechnet und in folgender Tabelle angeführt.

In der letzten Spalte ist das Mittel meiner Analysen angegeben.

	Cerebrin und Stearoconot Thudichum's.	Phrenosin Thudichum's.	Kerasin Thudichum's.	Cerebrin.
C =	64,56	66,125	68,91	69,08
H =	10,76	10,86	11,36	11,47
N =	4,48	2,27	1,74	2,13
O =	20,25	20,745	17,97	17,32

Man ersieht daraus, dass nur Thudichum's Kerasin sich dem Cerebrin nähert, während die drei anderen Substanzen in ihrer Zusammensetzung von demselben bedeutend abweichen. Da auch Homocerebrin, sowie Enkephalin bezüglich ihrer Zusammensetzung mit keinem der Körper Thudichum's identisch sein können, andere Körper aber in dem alkoholischen Auszuge des coagulirten Gehirns, auf welchen sich meine Untersuchungen beziehen, nicht vorhanden sind, so wird es wahrscheinlich, dass Thudichum in diesen Körpern entweder zersetzte, oder doch stark verunreinigte Cerebrine beschrieben hat.

Auch Geoghegan's[1]) Cerebrin ist in seiner Zusammensetzung von dem von mir dargestellten verschieden.

	Geoghegan's Cerebrin.	Cerebrin.
C	= 68,74	69,08
H	= 10,91	11,47
N	= 1,44	2,13
O	= 18,91	17,32

Dass Homocerebrin oder Enkephalin seinem Cerebrin beigemengt gewesen seien, ist nicht denkbar, denn durch beide musste Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt erhöht worden sein.[2])

---

[1]) Hoppe-Seyler's Zeitschr. 3, 332.

[2]) Wahrscheinlicher ist, dass er das Gemenge dieser Substanzen zu lange mit Barytwasser gekocht hat, weshalb sein Cerebrin zum grössten Theil aus Zersetzungsprodukten dieser Stoffe bestand. Diese Annahme gewinnt an Realität, wenn man beachtet, dass er seine Untersuchung im Hoppe-Seyler'schen Laboratorium ausführte, und er sich deshalb auch wohl bei Darstellung seines Cerebrins genau an die Angaben des Hoppe-Seyler'schen Handbuchs der physiologischen Chemie gehalten hat. Darin heisst es aber: „Dann wird eine Stunde mit Barytwasser gekocht." Dass er kein reines Cerebrin hatte, geht aus einer Angabe von ihm hervor, wonach sein Cerebrin alle die Eigenschaften besitzt, wie sie in Hoppe-Seyler's Handbuch beschrieben sind. Dort steht: „Auf diese Weise dargestellt bildet das Cerebrin ein leichtes, weisses, sehr hygroskopisches Pulver, welches beim Erhitzen über 80° gebräunt wird.

II. Homocerebrin.

Homocerebrin ist in geringeren Mengen im Gehirn enthalten als Cerebrin, denn die Ausbeute beträgt nur etwa $^1/_4$ des gewonnenen Cerebrins. Mit letzterem hat es die Haupteigenschaften gemein. Es löst sich in allen jenen Mitteln, welche schon beim Cerebrin angegeben worden sind, ausserdem in heissem Aether; es quillt in heissem Wasser auf, ohne einen Kleister zu bilden; Kochen damit zersetzt es nicht. Wird es mit heisser Salzsäure behandelt, so erhält man eine alkalisches Kupferoxyd reducirende Lösung. Durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser wird es zersetzt.

Es ist nicht hygroskopisch, reagirt in seinen Lösungen neutral und ist unfähig Verbindungen einzugehen; es scheidet sich aus langsam verdunstenden Lösungen in ausserordentlich feinen, nadelförmigen Gebilden aus. Im Reagensglase erhitzt, schmilzt es ohne Zersetzung zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Langsam erhitzt wird es bei niederer Temperatur zersetzt, als Cerebrin; bei 130° bemerkt man eine schwache Gelbfärbung, welche mit Erhöhung der Temperatur stärker wird; bei 155° verwandelt es sich in einen braunen, klaren Syrup, welcher sich wie geschmolzenes Cerebrin verhält. Ausser seiner Zusammensetzung unterscheidet es sich von diesem noch durch seine grössere Löslichkeit, sowie durch die Fähigkeit, Gallerten zu bilden. In viel Alkohol bleibt es nach dem Erkalten gelöst, bei rascher Abkühlung scheidet es sich daraus in Flocken ab. Abfiltrirt und getrocknet stellt es nicht, wie Cerebrin, ein leichtes, lockeres Pulver, sondern eine wachsartige, schwer zerreibliche Masse dar, welche Alkohol zurückhält.

Folgende Versuche schienen mir geeignet, die grössere Löslichkeit des Homocerebrins in absolutem Alkohol gegenüber dem Cerebrin darzuthun.

1. Versuch.

7,5 Grm. Cerebrin und 7,5 Grm. Homocerebrin wurden in je 250 Ccm. absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst und dann langsam abgekühlt. Nach 16 Stunden hatten sich

7,25 Grm. Cerebrin und 6,95 Grm. Homocerebrin ausgeschieden, 0,25 Grm. Cerebrin und 0,55 Grm. Homocerebrin waren gelöst geblieben. Dieser Versuch musste mehrere Male wiederholt werden, weil das Homocerebrin derartig zu einer Gallerte erstarrte, dass ich das Kölbchen umdrehen konnte, ohne dass der Alkohol ausfloss.

2. Versuch.

5 Grm. Cerebrin wurden in 500 Ccm. Alkohol, 5 Grm. Homocerebrin in der gleichen Menge Alkohol gelöst, und nach 16stündigem Stehen je 100 Ccm. der alkoholischen Lösungen verdunstet. Diese lieferten 0,0295 Grm. Cerebrin und 0,1240 Grm. Homocerebrin, oder auf einen Theil Cerebrin kamen 2688 Thle. Alkohol, auf einen Theil Homocerebrin 639 Thle. Alkohol.

3. Versuch wie 2.

Nach 24stündigem Stehen gaben je 100 Ccm. verdunstet 0,0235 Grm. Cerebrin und 0,108 Grm. Homocerebrin; oder ein Theil Cerebrin hatte 3374 Thle. Alkohol, ein Theil Homocerebrin 734 Thle. erfordert.

4. Versuch.

1 Grm. Cerebrin und 1 Grm. Homocerebrin wurden in je 500 Ccm. Alkohol gelöst und 16 Stunden stehen gelassen. Je 100 Ccm. verdunstet lieferten 0,0295 Grm. Cerebrin und 0,134 Grm. Homocerebrin, oder 1 Thl. Cerebrin bedurfte zur Lösung 2688 Thle. Alkohol und 1 Thl. Homocerebrin 592 Thle. Aus den auf diese Weise erhaltenen Lösungen von Cerebrin und Homocerebrin schieden sich nach einiger Zeit abermals weitere Mengen Substanz aus. Es wurden, um der wahren Löslichkeit etwas näher zu kommen, diese kalt gesättigten Flüssigkeitsmengen noch einen Tag stehen gelassen und dann je 100 Ccm. verdunstet. Diese lieferten 0,0160 Grm. Cerebrin und 0,076 Grm. Homocerebrin, oder einen Theil Cerebrin auf 4956 Thle. Alkohol; und einen Theil Homocerebrin auf 1043 Thle. Alkohol.

Nach abermals 8 Tagen gaben je 100 Ccm. verdunstet

0,008 Grm. Cerebrin und 0,0441 Grm. Homocerebrin oder ein Theil Cerebrin war gelöst in 9912 Thln. Alkohol; ein Theil Homocerebrin in 1800 Thln. Alkohol.

Nach weiteren 8 Tagen enthielten 100 Ccm. jeder Lösung noch 0,0065 Grm. Cerebrin und 0,0410 Grm. Homocerebrin. Demnach kam ein Theil Cerebrin auf 12200 Thle. Alkohol, ein Theil Homocerebrin auf 1934 Thle. Alkohol.

Die letzten Versuche, in welchen kalt gesättigte Lösungen bei der gleichen Temperatur stehen gelassen worden waren, zeigen, dass Cerebrin und Homocerebrin fähig sind übersättigte Lösungen zu bilden; sie theilen dieses Verhalten mit der Salicylsäure, deren Löslichkeit in Wasser nach den Versuchen von Ost[1]), entsprechend der Concentration bedeutenden Schwankungen unterliegt.

Die Beziehungen, welche zwischen den auf Grund der Analysen aufgestellten Formeln von Cerebrin und Homocerebrin gefunden wurden, waren zweierlei. Einmal liess sich Cerebrin als Hydrat von Homocerebrin auffassen, weiter aber konnten Cerebrin und Homocerebrin homologe Körper sein. Da es nicht gelang, Cerebrin durch wasserentziehende Mittel in Homocerebrin überzuführen, und die Versuche, Cerebrin aus Homocerebrin darzustellen, gleichfalls ohne Resultat blieben, so gewinnt die Annahme der Homologie an Wahrscheinlichkeit; freilich kann diese Frage nur durch eingehendes Studium der Spaltungsprodukte von Cerebrin und Homocerebrin entschieden werden.

Eine andere Frage ist: Sind Cerebrin und Homocerebrin ursprüngliche Bestandtheile des Gehirns, oder Zersetzungsprodukte des Protagons? Von allen Forschern hat nur Diaconow durch Kochen mit wässrigem Baryt aus Protagon eine Substanz erhalten, welche einige Aehnlichkeit mit Cerebrin besitzt. „Sie ist ganz neutral, quillt in heissem Wasser, löst sich in heissem Alkohol und Aether, nicht aber in kaltem auf. Beim Verbrennen hinterlässt dieselbe keine Asche, sie enthält keinen Phosphor, weiteres Kochen mit

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 232.

Barytwasser verändert die Substanz nicht. Mit Schwefelsäure behandelt reducirt dieselbe Kupferoxyd."

Obgleich das Cerebrin nicht alle Eigenschaften besitzt, wie sie Diaconow beschreibt, denn Cerebrin ist in Aether unlöslich, und wird durch Kochen mit Barytwasser verändert, so kann es doch Cerebrin gewesen sein, welches der genannte Forscher in Händen gehabt hat; eben so gut aber auch Homocerebrin oder Enkephalin, welche jene Eigenschaften mit Cerebrin theilen. Der Umstand aber, dass Diaconow das von ihm dargestellte Protagon für ein Gemenge von Cerebrin uud Lecithin hielt, macht die Beurtheilung und Entscheidung dieser Frage überflüssig.

Liebreich[1]) hat nach 24stündigem Kochen des Protagons mit Barytwasser weiter nichts als die Zersetzungsprodukte des Lecithins gefunden. Ebenso kann weder Cerebrin noch Homocerebrin mit derjenigen Substanz identisch sein, welche derselbe Forscher[2]) durch Kochen von Protagon mit ganz verdünnter Salzsäure erhielt, eine Substanz, die ähnlich wie das Protagon in Nadeln krystallisirt; denn diese besitzt die Eigenschaft, in alkoholischer Lösung dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, sich unter Abscheidung eines braunen Pulvers zu zersetzen. Schon diese Angaben früherer Forscher sprechen dafür, dass Cerebrin und Homocerebrin von Protagon nicht abstammen, und die vorläufige Mittheilung von Baeyer und Liebreich[3]), wonach Protagon durch Spaltung reichliche Mengen von Zucker und die Zersetzungsprodukte des Lecithins liefert, ist geeignet, diese Ansicht zu unterstützen. Von grösserer Wichtigkeit für die Entscheidung dieser Frage sind die Produkte der Zersetzung, welche Gamgee nnd Blankenhorn[4]) durch Kochen von Protagon mit Aether erhielten: „Zweimal umkrystallisirtes Protagon wurde in einer mit Rückflusskühler versehenen Kochflasche

---

[1]) Liebreich, Ann. Chem. Pharm. 134, 34.

[2]) Liebreich, Ann. Chem. Pharm. 134, 38.

[3]) Baeyer und Liebreich, Virchow's Archiv 39, 183.

[4]) Gamgee und Blankenhorn, Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physiolog. Chem. 3, 280.

mit einem grossen Quantum Aether übergossen, dasselbe im Wasserbade 15 Stunden im Kochen erhalten, erkalten gelassen, filtrirt und die gelöste Substanz bei 45° aus Weingeist umkrystallisirt. Der Körper scheidet sich in körnigen Massen aus, die indess unter dem Mikroskop von Protagon verschiedenes Aussehen besitzen. Nadeln wurden nicht erhalten." Die Resultate der Analysen dieser Substanz lieferten Zahlen, welche ganz bedeutend von den Durchschnittszahlen der Analysen von Cerebrin und Homocerebrin abweichen.

	2mal umkryst. mit Aether behand. Protagon.		Cerebrin.	Homocerebrin.
	1.	2.		
C =	63,2	63,1	69,08	70,06
H =	10,3	9,4	11,47	11,595
N =	—	—	2,13	2,23
P =	0,72	—	—	—

Diese auffallende Differenz kann nicht durch eine Verunreinigung des Aetherproduktes veranlasst sein, denn dasselbe war durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt worden, ebenso bleibt der Gedanke, dass eine Zersetzung des gebildeten Cerebrins oder Homocerebrins stattgefunden, ausgeschlossen, da beide durch Kochen mit Aether nicht im geringsten angegriffen werden. Andere Produkte wurden bei dieser Operation nicht erhalten, oder waren in kaltem Aether löslich und kommen deshalb nicht in Betracht. Somit ist der Schluss gerechtfertigt: Cerebrin und Homocerebrin sind keine Zersetzungsprodukte des Protagons, folglich ursprüngliche Bestandtheiln des Gehirns, wenigstens so lange es nicht gelingt, aus demselben neue, bis jetzt noch nicht bekannte Stoffe zu isoliren, welche Verbindungen von Cerebrin oder Homocerebrin mit anderen Körpern darstellen. Das indifferente Verhalten von Cerebrin und Homocerebrin spricht nicht dafür, dass solche Verbindungen existiren.

III. Enkephalin.

Die Hauptmenge des Enkephalins war in dem mit D bezeichneten Gemenge von Homocerebrin und Enkephalin enthalten, eine geringe Menge in der Substanz M, ein wei-

terer Theil fand sich, ebenfalls mit Homocerebrin gemengt, in den Aetherauszügen, welche durch fortgesetzte Extraction des Rohcerebrins nach Entfernung des Cholesterins erhalten worden waren. Man wird sich erinnern, dass diese Substanz D die löslicheren Theile der Substanz M enthielt. Ich konnte daher erwarten, dass Enkephalin in Alkohol viel löslicher sei, als Homocerebrin. Leider bestätigte jedoch der Versuch diese Vermuthung nicht. Wurde eine heisse, alkoholische Lösung der Substanz D abgekühlt, so erhielt man in dem weissen, flockigen Niederschlage ein Gemenge, welches zu ziemlich gleichen Theilen aus Homocerebrin und Enkephalin bestand. Die Mutterlauge hiervon lieferte, auf ein Viertel des ursprünglichen Volums eingedampft und abgekühlt, einen Niederschlag, welcher reichliche Mengen von ziemlich reinem Enkephalin ausschied. Die Mutterlauge dieser letzten Ausscheidung ergab dagegen weiter eingedampft wieder ein Gemenge von Homocerebrin und Enkephalin. Da Homocerebrin und Enkephalin sich in Alkohol viel löslicher zeigten als in Aceton, benutzte ich zur genaueren Trennung letztere Flüssigkeit. Das Enkephalin wurde sodann durch häufiges Umkrystallisiren gereinigt. Die geringe Menge gestattete es nicht, viele Versuche mit diesem Körper anzustellen. Die Resultate der Analysen, bei welchen der höhere Stickstoffgehalt von 3,09 % hervorgehoben zu werden verdient, sind oben angeführt.

Wie bezüglich seiner Löslichkeit, so steht es auch in seinen sonstigen Eigenschaften dem Homocerebrin näher als dem Cerebrin und vermag, von Alkohol aufgenommen, eine Gallerte zu bilden. Ganz reines Enkephalin scheidet sich aus verdunstenden Lösungen in leicht gekrümmten, schönen Blättchen aus. Geringe Verunreinigungen beeinträchtigen diese Ausscheidung. Aus Aceton fällt es beim raschen Abkühlen in weissen, körnigen Massen zu Boden, welche beim Trocknen stark einschrumpfen.

Dampft man die Lösung auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt eine spröde, glasige Masse von gelber Farbe. Trocken erhitzt zersetzt es sich bei 125°; wird es weiter erhitzt, so verwandelt es sich bei 150° in eine braune Flüs-

sigkeit, welche sich wie geschmolzenes Cerebrin verhält. Am meisten unterscheidet es sich von Cerebrin und Homocerebrin durch sein Aufquellen in heissem Wasser, mit dem es einen vollständigen Kleister bildet, ein Zustand, in dem es auch nach dem Erkalten verharrt. Kocht man es kurze Zeit mit Salzsäure, so erhält man eine alkalisches Kupferoxyd reducirende Lösung. Der Rückstand enthält dann immer noch von den oben beschriebenen Blättchen, wird aber durch weiteres Kochen mit Salzsäure vollständig zersetzt und in einen amorphen Körper verwandelt. Bezüglich der Herkunft des Enkephalins bin ich zu keinem Resultat gelangt, möchte aber annehmen, dass es aus Cerebrin oder Homocerebrin hervorgegangen sei, wofür die geringe Menge des vorgefundenen Materials, sowie das Erscheinen von Blättchen nach kurzem Kochen von Cerebrin oder Homocerebrin mit überschüssigem Barytwasser oder Salzsäure — letztere das geeignetere Mittel — zu sprechen scheint.

Das Auftreten anderer Zersetzungsprodukte erschwert die Isolirung der bei der Zersetzung von Cerebrin oder Homocerebrin entstehenden Blättchen so ausserordentlich, dass ich von einer Reinigung abstand.

Die Resultate vorliegender Untersuchung sind folgende:

Es ist mir gelungen nachzuweisen, dass dem Cerebrin auch nach fortgesetztem Umkrystallisiren aus Alkohol der Stickstoff nicht entzogen werden kann; dass ferner diese Substanz Eigenschaften besitzt, welche ausserordentlich verschieden sind von den Eigenschaften, welche dem von Müller als Cerebrin bezeichneten Körper zukommen; dass endlich das früher beschriebene Cerebrin ein Gemenge dreier einander nahe stehender, indifferenter, stickstoffhaltiger Körper ist, welche ich Cerebrin, Homocerebrin und Enkephalin benannt habe; Körper, deren Analysen nach erfolgter Trennung und Reinigung im Mittel folgende Zahlen lieferten:

	Cerebrin.	Homocerebrin.	Enkephalin.
C =	69,08	70,06	68,40
H =	11,47	11,595	11,60
N =	2,13	2,23	3,09
O =	17,32	16,115	16,91

Das weitere Studium derselben behalte ich mir vor.

Der Nachweis verschiedener Cerebrine, als einer Gruppe im Gehirn vorhandener, gut charakterisirter Körper lässt vermuthen, dass die Reihe der Gehirnstoffe durch die bis jetzt vorliegenden Resultate der Forschung ihren Abschluss noch nicht gefunden hat, und dass eine sorgfältige Untersuchung dieses Theils des thierischen Organismus demjenigen eine reiche Ausbeute verspricht, welcher die Schwierigkeiten nicht scheut, die sich seinem Studium entgegenstellen.

Vorliegende Untersuchungen wurden in der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Leipzig auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. Drechsel ausgeführt. Das stets bewiesene warme Interesse, wie der vielfache Rath, dessen ich mich von seiner Seite zu erfreuen hatte, verpflichten mich zu bleibendem Danke.

Blumenlese modern-chemischer Aussprüche.

(Mitgetheilt von H. Kolbe.)

16.

„Das Kohlenoxyd, CO, ist das den Kohlensäurederivaten „gemeinschaftliche Radikal, und wird als solches Carboxyl „genannt“ (Wislicenus, Lehrbuch der org. Chemie, S. 144).

Die Studirenden, welche Wislicenus Lehrbuch zur Hand nehmen, werden nicht wissen, was sie glauben sollen, wenn sie sonst überall lesen und gelernt haben, dass der Name Carboxyl für das Radikal: COOH gebraucht wird. Jener Satz würde verständlich sein, wenn er so lautete: „Das Kohlenoxyd CO führt als Radikal den Namen Carbonyl. Ich nehme mir die Freiheit, dem Kohlenoxyd den Namen Carboxyl zu geben, obschon dieser von allen anderen Chemikern für das Radikal von der Zusammensetzung COOH gebraucht wird.“

17.

„Die bei der Classification chemischer Körper leitenden „Grundsätze sollten rein chemische, d. h. in ihrer chemi„schen Natur begründete sein". (Wislicenus, Lehrbuch der anorgan. Chemie, S. 52.) — Grundsätze chemischer Natur sind etwas Neues! Der Verfasser hat offenbar sagen wollen: Bei unseren Versuchen, die chemischen Körper zu classificiren, ist in erster Linie die chemische Natur der Körper zu berücksichtigen. Der Verfasser fährt S. 52 und 53 fort:

„Da sich die Besprechung der Verbindungen an die „ihrer Elemente anschliesst, so handelt es sich vorzugsweise „um die systematische Ordnung der Elemente." — — — — . . . . . „Wollte man lediglich eine einzige Art der chemi„schen Eigenschaften der Elemente, wie Atomgrösse oder „Valenz, oder elektrochemischen Charakter, je für sich „allein als Classificationsprincip benutzen, so würden sich „übrigens (das Wort „übrigens" hat hier absolut keine Bedeutung. H. K.) „Unzulänglichkeiten herausstellen. Alle diese „Eigenschaften werden vielmehr zusammengenommen erst „zur Aufstellung natürlicher Eintheilungssysteme führen „können."

Wird wohl heissen sollen: „alle diese Eigenschaften zusammengenommen werden erst zur Aufstellung natürlicher Eintheilungssysteme führen können.

Es würde viel Zeit und unnütz vergeudete Kraft gespart werden, wenn die Chemiker, welche nach einem natürlichen System zur Classificirung der chemischen Verbindungen oder der Elemente suchen, zu der Einsicht kommen wollten, dass dieses Ziel nie erreicht werden wird. Man braucht nicht Chemiker zu sein, es genügt ein unbefangener, klarer Blick auch auf die anderen Zweige der Naturwissenschaft, um zu erkennen, dass in der Natur keine Grenzlinien sich finden, welche die Individuen so scharf aus einander halten, dass wir sie ohne Inconsequenzen bestimmten Classen zutheilen können. Ueberall finden wir so allmähliche Uebergänge von der einen Gruppe von Individuen zu der andern bis

zur Verschmelzung derselben, dass es nur geringer Urtheilskraft bedarf, um einzusehen, dass die zum Classificiren nothwendige Bedingung, das Vorhandensein von unzweideutigen Grenzlinien, fehlt. — Je kleiner der Naturforscher, desto grösser und unwiderstehlicher die Sucht, zu classificiren!

18.

In Liebig's Annalen Bd. 201, S. 184—261 haben die Herren La Coste und A. Michaelis eine 77 Seiten lange Abhandlung über „Aromatische Arsenverbindungen" veröffentlicht, wodurch mein im Jahre 1876 in diesem Journal 14, 278 ausgesprochenes Urtheil neue Bestätigung erhält, dass nämlich die chemische, wie die allgemeine Bildung des Hrn. Michaelis nicht den billigsten Anforderungen entspricht, welche an einen Docenten der Chemie zu machen sind.

Jene Abhandlung bringt eine Reihe interessanter neuer Beobachtungen, woraus hervorgeht, dass die Verfasser gutes experimentelles Geschick besitzen; aber das Gewand, in welches sie ihre Mittheilungen kleiden, ist so geschmacklos und unsauber, dass es den Leser einen Entschluss kostet, sich mit der Lektüre dieser Arbeit überhaupt zu befassen, gar durch die 77 Seiten lange Abhandlung sich hindurch zu arbeiten. Die Verfasser scheinen nicht zu wissen, dass solche Berichte möglichst objectiv zu halten sind, dass es von einem Mangel an Takt und Bildung zeugt, wenn man dem Leser zumuthet, für Alles, was man gedacht oder nicht gedacht, was man versucht oder zu versuchen unterlassen hat, so wie für den Verlauf der zahlreichen Versuche mit negativem oder unbefriedigendem Erfolg Interesse zu nehmen, und wie sehr sie sich und der Sache dadurch schaden, dass sie auf solche Weise die Lektüre ihrer Abhandlungen ungeniessbar machen.

Man würde jene Abhandlung der Herren La Coste und Michaelis gewiss mit Vergnügen studiren, wenn sie, des unnützen Ballastes ledig, auf ein Drittheil ihres Umfanges gebracht und, was nicht minder schwer in die Wage fällt, wenn sie stilistisch sauber gehalten wäre.

In welchem Maasse es jener Arbeit an dieser Sauberkeit fehlt, erhellt aus folgender kleinen Blumenlese.

Als Tertianer hatte ich, wie viele meiner Mitschüler, die Angewohnheit, Sätze von leicht wiegendem Inhalt mit: „Es“ zu beginnen, z. B. so, wie La Coste und Michaelis S. 216 der citirten Abhandlung sagen: „*es entsprechen diese Mengen etwa dem Verhältniss gleicher Moleküle*“, statt: Diese Mengen entsprechen etc. — Vom Classenlehrer deshalb getadelt und darauf aufmerksam gemacht, dass man einen Satz in solcher Weise nur dann mit „Es“ beginne, wenn man etwas besonders Wichtiges sagen wolle, habe ich seitdem diesen Fehler vermieden. Die Herren La Coste und Michaelis scheinen das in der Schule nicht gelernt zu haben, denn fast auf jeder Seite ihrer Abhandlung begegnet man einer solchen fehlerhaften Construction.

S. 195 und 196: „Auf diese Weise erhielten wir aus „105 Grm. des Einwirkungsprodukts (muss heissen: Produkts der Einwirkung) von Arsenchlorür auf Benzol 35 Grm. Mono„phenylarsinsäure und 66 Grm. Diphenyl; **es** hatten sich dem „entsprechend (? H. K.) während der 40stündigen Erhitzung „des Gemisches ... gebildet.“

S. 204: ... so färbt es sich dunkel, und **es** tritt schliesslich ... „vollständige Zersetzung ein“ statt: „schliesslich tritt vollständige Zersetzung ein.“

S. 204: „**Es** hört zwar beim Zufügen der Säure ... die Wasserstoffentwickelung auf“; ferner

„**Es** geschieht dies am Einfachsten, indem man ...“

Zu den Lieblingsworten der Verfasser, deren Gebrauch oder vielmehr Missbrauch sie der Mühe präcisen Ausdrucks überhebt, gehört die Präposition „**Bei**“.

S. 220 u. 221: „Das **bei** dem beschriebenen Versuche er„haltene Diphenylarsenchlorür gab **bei** der Chlorbestimmung ein „ziemlich befriedigendes Resultat, wiewohl sich **bei** der Ver„arbeitung desselben herausstellte, dass es nicht unerhebliche „Mengen Monophenylarsenchlorür und Triphenylarsin ent„hielt; in der That können auch diese Verunreinigungen, wenn „beide Stoffe etwa im Verhältniss gleicher Moleküle vorhan-

„den sind, das Resultat der Analyse in keiner Weise beein-
„flussen, und es macht dieses Ergebniss der Analyse, zusam-
„mengenommen mit der Thatsache, dass sich Triphenylarsin
„in solcher Di-Verbindung mit Sicherheit nachweisen liess,
„die Annahme sehr wahrscheinlich, dass bei einem Gehalt
„an Triphenylarsin in Folge der bei der Destillation statt-
„findenden Ueberhitzung die schon bei Beschreibung der Vor-
„versuche erwähnte Spaltung in Monophenylarsenchlorür und
„Triphenylarsin stattfindet."

„Bei einer zweiten Darstellung der Diverbindung wur-
„den 30 Grm. Quecksilberdiphenyl mit einem Ueberschuss
„von Monophenylarsenchlorür im Sandbade bei einer mög-
„lichst hohen Temperatur behandelt... Beim Rectificiren etc."

Abgesehen von der ungebührlichen Anwendung und Wiederholung des Wortes „Bei" gehören jene Sätze zu denen, durch deren Weglassung die Abhandlung erheblich gewonnen haben würde.

S. 208: „Es hat demnach die Monophenylarsinsäure in
„ihrem Verhalten gegen Alkalien den Charakter der Arsen-
„säure beibehalten, bei welcher ebenfalls die neutral reagi-
„renden Alkalisalze nicht die normalen, sondern die einfach
„sauren Salze sind." — Das heisst, in die Sprache des ge-
bildeten Chemikers übersetzt: „Die Alkalisalze der zweibasi-
schen Monophenylarsensäure stimmen mit denen der drei-
basischen Arsensäure darin überein, dass ihre neutralen Salze
alkalisch, ihre sauren Salze neutral reagiren."

S. 252: „Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure
„werden die Chlorüre zurückgebildet; in ihrem Verhalten
„sind beide Oxyde einander sehr ähnlich, unterscheiden sich
„jedoch etwas durch ihren Schmelzpunkt und sehr scharf
„durch die beim stärkeren Erhitzen entstehenden Spaltungs-
„produkte. Bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen beide zu
„einer zähen trüben Flüssigkeit, die beim Erkalten nur lang-
„sam wieder erstarrt; das Schmelzen beginnt bei dem Ortho-
„Monotolylarsenoxyd bei 145 bis 146°, bei der Para-Verbin-
„dung erst bei 156°... Wird die hierbei dunkel gefärbte
„Masse etc."

Von den zahlreichen anderen, die Abhandlung verunzierenden, schülerhaften Stilübungen mögen noch folgende Muster hier Platz finden:

S. 190: „Zu einer interessanten Arsoniumverbindung „**gelangte** A. W. Hofmann durch Substitution einer Me„thylgruppe im Tetramethylarsoniumbromid durch die ein„werthige Gruppe C_2H_4Br; von dieser Verbindung **gelangte** „er zu einem Vinyltrimethylarsoniumbromid, in welchem zum „ersten Mal eine Verbindung des Arsens mit einem Radikal „mit ungesättigten Affinitäten **vorlag**."

Die Worte „Gelangen" und „Vorliegen" sind von modernen Chemikern besonders geschätzt, weil sie den, welcher sie gebraucht, der Mühe präcisen Ausdrucks überheben. Beide werden zudem meistens falsch angewendet. Man gelangt zu etwas, was vorhanden ist, was vorliegt; auch kann man sagen, ich gelange zu einem in's Auge gefassten Ziele, nicht aber zu etwas, von dessen Vorhandensein bis zum Augenblicke des Auffindens man keine Ahnung hatte. Die „interessante Arsoniumverbindung", zu welcher die Herren La Coste und Michaelis A. W. Hofmann gelangen lassen, war von diesem nicht vorgesehen, aber unvorhergesehen entdeckt. — Eben so wenig kann man von dem Vinyltrimethylarsoniumbromid, welches Letzterer bei jener Gelegenheit entdeckte, sagen, dass in ihm zum ersten Male eine Verbindung des Arsens mit einem Radikale mit ungesättigten Affinitäten vorgelegen habe. Sie lag eben nicht vor, sondern wurde unvermuthet entdeckt. — Man sagt: Amerika wurde von Columbus entdeckt, aber man sagt nicht: Amerika lag ihm vor, obgleich er die feste Ueberzeugung hatte von dem Vorhandensein eines im Westen liegenden Festlandes.

S. 192: „Um mit Sicherheit feststellen zu können (kürzer und besser: „Um festzustellen" H. K.), ob überhaupt keine „Bildung von Monophenylarsenchlorür stattgefunden (kürzer „und besser: ob bei jenem Process überhaupt Monophenylarsenchlorür entstehe), destillirten wir dieses Mal nur etwa „$^4/_5$ der Gesammtmenge ab, und behandelten den Rückstand „mit Chlor und Wasser, **um** so eine etwa vorhandene ge-

„ringe Menge von Monophenylarsenchlorür in Monophenyl-„arsinsäure überzuführen; denn beim Erhitzen des theer-„artigen Rückstandes konnte ja leicht eine Zersetzung statt-„gefunden haben.“ (Bemerkenswerthe Stilprobe!)

S. 193: „Bei der Leichtigkeit, mit der sich Phosphor-„phenylchlorid in grosser Menge direct aus Phosphorchlorür „und Benzol erhalten lässt, lag es nahe, zu untersuchen“ (Stil! H. K.).

„Da das Arsenchlorür eine geringere Reactionsfähig-„keit besitzt als Phosphorchlorür, so war vorauszusehen, dass „eine Einwirkung auch in diesem Falle erst bei hoher Tem-„peratur stattfinden werde.“

Die Verfasser fanden, dass Dreifach-Chlorphosphor auf Benzol leichter einwirkt, als das entsprechende Arsenchlorid. Aus dieser und ein paar ähnlichen Beobachtungen ziehen sie kurzer Hand den Schluss, dass der Dreifach-Chlorphosphor überhaupt grössere Reactionsfähigkeit habe (NB. „Reactionsfähigkeit“ ist ein Wort von sehr elastischer Bedeutung! H. K.), als das Dreifach-Chlorarsen; sie nehmen trotzdem nicht Anstand, wenige Seiten weiter (S. 196) zu erklären, dass das Dreifach-Chlorarsen auf Quecksilberdiphenyl ungleich heftiger und weitergehend wirke, als der Dreifach-Chlorphosphor. — Vom Gesetzemachen gilt dasselbe, was ich unlängst vom „Definiren“ gesagt habe. Dazu gehört Einsicht, Umsicht und Vorsicht! Die Gesetze und Hypothesen machenden modernen Chemiker beanspruchen mehr „Nachsicht“!

S. 198 und 199: „Das Monophenylarsentetrachlorid ist „eine strohgelbe Flüssigkeit, welche bei gewöhnlicher Tem-„peratur allmählich, bei 0° sogleich zu breiten gelben Nadeln „erstarrt.“

Fünf Zeilen weiter heisst es von demselben: „es schmilzt, „wenn es einmal erstarrt, bei 45°“ etc. — Wer gerade die vorhergehenden Zeilen nicht gelesen hat, und nicht weiss, wie geringe Sorgfalt Michaelis auf verständlichen Ausdruck seiner Gedanken überhaupt verwendet, muss aus den Worten: „wenn es einmal erstarrt“ folgern, es sei glücklicher Zufall, wenn die Verbindung einmal erstarre. Er hat

offenbar sagen wollen: „Die erstarrte Verbindung schmilzt bei 45°."

S. 198: „Während das Arsenchlorür kein Chlor mehr „aufzunehmen vermag, **addirt** das Monophenylarsenchlorür „unter starker Wärmeentwickelung Chlor etc.," und

S. 202: „Das Oxyd **addirt** das Chlor unter starker Er„wärmung". — Man sagt wohl: „Chlor addirt sich einer Verbindung hinzu, aber nicht, die Verbindung **addirt**! Ebenso wenig sagt man, wie La Coste und Michaelis auf S. 199 thun: „Wasserstoff wird **gegen** Chlor ersetzt", sondern „Wasserstoff wird durch Chlor ersetzt, oder gegen Chlor ausgetauscht."

S. 211: „Was die physiologische Wirkung, dieser Säure „betrifft, so ist dieselbe nach der Untersuchung von H. Schulz „eine höchst energisch giftige, welche bezüglich der Zeit, in „der die Vergiftungserscheinungen beginnen und der Tod der „Versuchsthiere erfolgt, etwas langsamer als bei arseniger „Säure, aber kaum weniger rasch als bei Arsensäure einzutreten „pflegt." —

Unbeholfene und ungeschickte Satzbildung! Wer ein wenig Sprachgewandtheit besitzt, wird sich kürzer und verständlicher etwa so ausdrücken: „Nach Versuchen von H. Schulz wirkt die Säure sehr giftig, mit tödtlichem Ausgange, zwar nicht ganz so rasch, wie die arsenige Säure, aber kaum weniger schnell als die Arsensäure."

S. 191: „alkoholische sowohl wie Säurechloride". Was ist ein alkoholisches Chlorid? und warum denn nicht auch: „säuriges Chlorid".

Die Herren La Coste und Michaelis leiten ihre Abhandlung mit einer sieben Seiten langen „Geschichte der organischen Arsenverbindungen" ein, deren Inhalt, so weit die Angaben richtig sind, den Chemikern bekannt ist oder wenigstens bekannt sein muss. Die Arbeit hätte daher Nichts verloren, wenn diese geschichtliche Einleitung weggelassen wäre; sie hätte im Gegentheil gewonnen, da sie sehr schlecht stilisirt ist und dazu auch sachliche Fehler enthält.

Was die Stilistik betrifft, so citire ich, ausser dem, was

schon daraus entnommen ist, noch einen Satz, welcher sich S. 187 findet, und so lautet:

„Die Leichtigkeit, mit der sich die Kakodylverbindungen „zum grössten Theil mit Hülfe der damals herrschenden Ra„dikaltheorie erklären liessen, machten dieselben zu einer „der kräftigsten Stützen dieser Theorie, und wurden nament„lich von Kolbe ..., zur Begründung seiner damaligen „Ansichten über die chemische Constitution und Natur der „organischen Radicale benutzt."

Welch' leichtfertige Satzbildung! Wie ist zu verstehen: „Die Leichtigkeit ... machten die Kakodylverbindungen zu einer kräftigen Stütze und wurden ... benutzt"?

Zu solchem Maasse ist das Deficit der Bildung moderner, aus der Kekulé'schen Schule hervorgegangener Chemiker bereits angewachsen, dass selbst ein Professor der Chemie nicht besseres Deutsch zu schreiben versteht.

Man darf sich nicht wundern, wenn die Jünger Kekulé's ebenso, wie er selbst, es mit wahrheitsgetreuer Wiedergabe historischer Daten nicht genau nehmen.

Die von den Herren La Coste und Michaelis S. 187 ausgesprochene Meinung, ich habe das Kakodyl als einen „Paarling von Arsen und Methyl" betrachtet, ist einfach falsch, hat keinen Sinn. Ich habe das Kakodyl als mit zwei Atomen Methyl gepaartes Arsen betrachtet, und sehe dasselbe noch heute als solche Verbindung (Radikal) an.

Eben so falsch ist die auf der nämlichen Seite stehende Behauptung, Frankland sei der Ansicht von mir entgegengetreten, dass der Charakter der Metalle, einschliesslich Arsen und Antimon, durch das Hinzutreten des Paarlings nicht wesentlich geändert werde.

Ich habe nie eine solche Meinung geäussert, und Frankland konnte daher auch solch' angeblicher Auffassung nicht entgegentreten. Ich empfehle den beiden Herren, sich künftig besser zu unterrichten, und sich vorzusehen, nicht ferner falsche Angaben über Vorgänge in der Entwickelungsgeschichte der Chemie sich zu Schulden kommen zu lassen,

welche, wie der Erfolg von Kekulé's Schriften lehrt, als nachher schwer auszurottendes Unkraut leicht fortwuchern.

19.

Wer ein kurzes chemisches Lehrbuch abfasst, welches den Anfänger in die Wissenschaft einführen soll, muss in erster Linie die Fähigkeit haben und sich befleissigen, kurz und bündig, klar und leicht verständlich zu schreiben, alles Ueberflüssige bei Seite zu lassen, auch nicht trivial zu werden, zugleich vermeiden, durch ungewöhnliche, gar neu erfundene, dem Anfänger unverständliche Worte und Wortbildungen nach dem Scheine von Gelehrsamkeit zu haschen.

Um dem in die Chemie Eintretenden verständlich zu machen, was „chemische Umsetzungen" sind, sagt Wislicenus in der Einleitung seines kurzen Lehrbuchs der anorganischen Chemie, auf der fünften und sechsten Seite, Folgendes:

„**Nur** selten sind die chemischen Processe **nur** analytische „oder **nur** synthetische. In weitaus den meisten Fällen treten „in einen chemischen Process mehrere chemische Körper „gleichzeitig als **Ingredienzien** ein, und liefern dabei wieder „mehrere Produkte, indem Zersetzungen der ersteren und „Synthesen der letzteren neben einander verlaufen. Der„artige Vorgänge werden chemische Umsetzungen ge„nannt."

„In allen Fällen, wo die Anzahl der Produkte der der „Ingredienzien gleich ist, halten sich Zersetzungen und Ver„bindungen das Gleichgewicht. Entsteht dagegen aus einer „geringeren Zahl von Ingredienzien eine grössere von Pro„dukten, so überwiegen die analytischen, im umgekehrten Falle „die synthetischen Vorgänge."

„In den einfachen Umsetzungen erscheint der Vorgang „als Austausch gewisser (gewisser! was bedeutet das? H. K.) „Elementarbestandtheile der auf einander chemisch einwir„kenden Körper, z. B. die Verbindungen:

„Es wird hier der Wasserstoff aus der Verbindung mit „Chlor abgetrennt und gegen Eisen des Eisenoxydes ausge„tauscht, durch dieses vertreten oder substituirt[1]), wäh„rend gleichzeitig im Eisenoxyde die Substitution des mit „dem Sauerstoff verbundenen Metalles durch Wasserstoff „stattfindet."

Jene Sätze, welche dem Anfänger klar machen sollen, was er unter „chemischer Umsetzung" zu verstehen habe, entbehren alles dessen, was der Verfasser eines kurzen Lehrbuchs in erster Linie zu erfüllen hat. Sie sind nicht kurz, nicht bündig, nicht klar und nicht verständlich, am wenigsten für einen Anfänger.

Hätte der Autor sich darauf beschränkt zu sagen: chemische Umsetzungen geschehen dadurch, dass zwei oder mehrere Verbindungen ihre Bestandtheile gegen einander austauschen — aus Chlorwasserstoff und Eisenchlorid entsteht durch Austausch ihrer Bestandtheile Chloreisen und Wasser" — so würde das dem Anfänger, vorausgesetzt, dass er schon weiss, was Chlorwasserstoff, Eisenoxyd etc. ist, verständlich sein.

Zu dieser Erkenntniss scheint schliesslich auch Wislicenus selbst gekommen zu sein, da er fortfährt: „mit glei„chem Rechte lässt sich der Vorgang indessen auch als „Austausch von Chlor und Sauerstoff oder gegenseitige Sub„stitution[2]) dieser beiden Elemente auffassen."

---

[1]) Welchen Unterschied macht wohl der Verfasser zwischen „vertreten" und „substituirt"?

[2]) Welchen Unterschied macht der Verfasser zwischen „Austausch" von Chlor und Sauerstoff und „Substitution" dieser Elemente?

Diese vier Zeilen sind leicht verständlich, zumal wenn noch die drei überflüssigen Worte „oder gegenseitige Substitution“ gestrichen werden, und machen den Wortschwall der vorhergehenden Sätze gänzlich überflüssig. Dennoch werden diese dem Leser nicht erspart.

20.

Ueber die „chemische Affinität“ wird der Anfänger S. 6 u. 7 desselben Lehrbuchs mit folgenden Worten belehrt:

„Analogen Naturvorgängen schreibt man gemeinsame „letzte Ursachen zu, und nennt dieselben Kräfte. Chemi„sche Kraft, Affinität, chemische Verwandtschaft „oder chemische Anziehung nennt man die Ursache „der Vereinigung heterogener Bestandtheile (Bestandtheile wovon? H. K.) „zu einer in sich homogenen chemischen „Verbindung.

„Die Intensität der Affinität verschiedener Elemente „zu einander ist eine verschieden grosse und im Allgemeinen „um so bedeutender, je weiter dieselben in ihren chemischen „Eigenschaften von einander abweichen. Sie variirt indessen „auch zwischen denselben Körpern je nach den grade herr„schenden physikalischen Einflüssen (grade herrschenden? unverständlich! H. K.), wie Licht, Wärme, Anhäufung elek„trischer Spannungen etc., oft sehr beträchtlich.“

„Das Wesen des analytischen Vorganges besteht „daher in einer Aufhebung oder Ueberwindung der specifi„schen (? H. K.) Affinität zwischen den Bestandtheilen des „sich zersetzenden Körpers, das des synthetischen Pro„cesses dagegen in dem Eintritte der Wirkung der Affinität.

„Chemische Umsetzungen zwischen zwei auf einander „einwirkenden Verbindungen werden daher immer die Folge „intensiverer chemischer Anziehungen zwischen einzelnen der „Bestandtheile verschiedener Ingredienzen im Vergleiche zu „den die letzteren bedingenden Affinitäten sein.

„In dem im vorigen Paragraph aufgeführten Beispiele „wird die Umgruppirung der Elemente des Eisenoxydes und „Chlorwasserstoffs zu Chloreisen und Wasser darauf zurück-

„zuführen sein, dass die Summe der Affinitäten von Eisen „zu Chlor und Wasserstoff zu Sauerstoff (**Produktaffinitäten**) (sic! H. K.) „**grösser** ist, als die der Affinitäten von „Wasserstoff zu Chlor und Eisen zu Sauerstoff (**Ingredienz-affinitäten**)" (sic! H. K.)

Wenn es schon dem erfahrenen Chemiker zum Theil unmöglich ist, sich klar zu machen, was der Autor in vorstehenden Sätzen hat sagen wollen, darf es da Wunder nehmen, dass dem beginnenden Chemiker beim Lesen jenes Lehrbuches unwillkührlich die Worte entschlüpfen: „Mir wird von alle dem so dumm ff?"

Welchen Begriff soll der Anfänger mit den vom Verfasser mit gesuchter Vorliebe häufig gebrauchten Worten verbinden: *„Ingredienzaffinität"*, *„Ingredienzpartikelchen"*, *„Verbindungsmolekül"*, *„Verbindungswiderstand"* (als gleichbedeutend mit „gegenseitige Anziehung der Atome eines Verbindungsmoleküls") (S. 10), *„Verbindungswiderstand in den Ingredienzmolekülen"* (S. 10), *„Energie der Eigenbewegung der Atome auch nach dem Zusammenprallen mit anderen"*, *„intramolekulare Gleichgewichtslagen"*, *„Dissociationsverlauf"*, *„Dissociationstemperatur"*, *„Multivalent"*, *„Reihenfolge der gegenseitigen Bindungen der Elementaratome"*, *„Elementenfamilien"*, *„Elementar-Triaden"*, *„Atmosphärsauerstoff"*, *„Atmosphärsauerstoffmoleküle"*, *„Röhrentrichter"* (statt Trichterröhre), *„Stickstofftrihydrür"*, *„Nitrogenpentoxyd"*, *„Dinitryloxyd"*, *„Nitrylhydrat"*, *„Carbontetroxyd"*, *„Krystallwasserbrom"*, *„Krystallwasserbromchlorür"*, *„Carboxyldichlorür"*, $COCl_2$, *„ozonidische Superoxyde"*, *„hexahydratische Schwefelsäure"* etc. etc. etc.

Zur Kenntniss der Opiansäure;

von

Dr. O. Prinz.

Die Untersuchungen, deren Resultate in dieser Arbeit niedergelegt sind, wurden in der Absicht angestellt, analog der Bildungsweise von Isotrichlorglycerinsäure aus Gallussäure, Salicylsäure und Phenol[1]), sowie von Oxymethintricarbonsäure (Carboxytartronsäure) aus Protocatechusäure[2]), durch Oxydation der von der Protocatechusäure sich ableitenden Opiansäure Körper der sogenannten Fettreihe zu erhalten. Diese Erwartungen haben sich nicht erfüllt: die Opiansäure erfährt bei der Einwirkung oxydirender Agentien keine tiefer gehende Zersetzung; einige der letzteren bilden, und zwar unter geeigneten Verhältnissen in nahezu berechneter Menge, Substitutionsprodukte; andere, wie Salpetrigsäureanhydrid, lassen die Opiansäure unverändert. Die grosse Beständigkeit der Opiansäure gegenüber der Zersetzbarkeit der Protocatechusäure schien mir in dem Nichtvorhandensein freier Hydroxyle begründet zu sein, und demnach musste die „Methylnoropiansäure" genannte Verbindung[3]), welche an Stelle eines Methoxyls, OCH_3, ein Hydroxyl enthält, weit eher geeignet sein, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln Produkte einer tiefer gehenden Zersetzung zu bilden. Da von dieser Säure nicht viel mehr als die Zusammensetzung bekannt ist, so musste zunächst eine Methode zur Darstellung grösserer Mengen derselben ermittelt werden, bevor zur Erforschung der Veränderungen des Körpers bei der Oxydation geschritten werden konnte. Es zeigte sich, dass in der That die Methylnoropiansäure durch salpetrige Säure zerstört wird unter Bildung von Oxalsäure; ein Zwischenprodukt konnte wegen Mangels an Material nicht isolirt werden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **177**, 282.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 514.

[3]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **5**, 332.

Ferner schien mir von Interesse die Lösung der Frage, ob das Carboxyl der Opiansäure zu Formyl reducirt zu werden vermöchte, wodurch ein Derivat des noch unbekannten Aldehyds der Phtalsäure gebildet würde. Durch Reduction des Opiansäurechlorids wurde ein Körper von jener Zusammensetzung erhalten, welcher sich indess bei näherer Untersuchung als Meconin erwies.

Alsdann wurden Opiansäure und Nitroopiansäure auf ihr Verhalten gegen Ammoniak und substituirte Amine unter Druck und bei hoher Temperatur geprüft, in der Absicht, das Methoxyl durch Amid zu ersetzen; es wurde indessen niemals eine zur Untersuchung einladende Masse erhalten, vielmehr resultirten fast stets zähe, z. Th. stark fluorescirende Flüssigkeiten. Jedenfalls nimmt das Formyl mit an der Reaction Theil unter Bildung von Condensationsprodukten, wie solche schon von Wöhler[1]) und Anderson[2]) beschrieben worden sind.

Mit der Untersuchung der Opiansäure haben sich seit ihrer Entdeckung durch Liebig und Wöhler[3]) mehrere Forscher beschäftigt. So Wöhler[4]), welcher die empirische Zusammensetzung und das Verhalten der Opiansäure gegen Ammoniak in der Kälte, gegen schweflige Säure und Schwefelwasserstoff klar legte, wie auch ihre Oxydation zu Hemipinsäure feststellte. Laurent[5]) und Berzelius[6]) legten der früher aufgestellten Formel noch ein Wasserstoffatom zu; Anderson[7]) untersuchte Salze und Aether der Opiansäure und der aus dieser gebildeten Hemipinsäure. Die Kenntniss der chemischen Constitution der Opiansäure verdanken wir den von Matthiessen in Gemeinschaft mit Foster und Wright ausgeführten umfassenden Arbeiten, deren Resul-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **50**, 1.
[2]) Das. **86**, 185.
[3]) Das. **44**, 126.
[4]) Das. **50**, 1.
[5]) Das. **62**, 104.
[6]) Berzelius' Jahresber. **24**, 419.
[7]) Ann. Chem. Pharm. **86**, 179.

tate in den Proceedings of the Royal Society[1]), im Auszuge in Liebig's Annalen[2]) niedergelegt sind. Liebermann und Chojnacki[3]) stellten für die Opiansäure die Formel:

$$C_6H_2\begin{matrix}(OCH_3)_2\\CHO\\COOH\end{matrix}$$

auf, welche von Beckett und Wright[4]) adoptirt wurde.

Zur Darstellung der Opiansäure[5]) verfuhr ich nach der von Matthiessen und Foster gegebenen Methode. Da die Opiansäure von salpetriger Säure nicht verändert wird, fand ich die Reinigung mittelst dieses Reagens zweckmässig. Rohe Opiansäure wird in möglichst wenig Wasser gelöst (zu 200 Grm. etwa 4 Liter); in die fortwährend im Kochen erhaltene Lösung wird 2—3 Stunden lang ein rascher Strom von salpetriger Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt) eingeleitet. Die durch Dampffilter von wenig abgeschiedenen Flocken getrennte Lösung setzt beim Erkalten die Säure in nur noch schwach gelblich gefärbten Krystallen ab. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 45 % des angewandten Narcotins. Es gelang mir, selbst aus sehr unreinem Narcotin dargestellte Säure, welche in Form von schwarzbraunen Krusten erhalten wurde, durch einmaliges Behandeln mit salpetriger Säure genügend zu reinigen. Vollständig weiss gewinnt man den Körper, wenn die vorher erhaltenen Krystalle in wenig heissem Wasser gelöst werden und unter Zusatz von etwas Schwefelsäure

[1]) Proc. R. Soc. 11, 55; 12, 501; 16, 39; 17, 340.

[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 330; 2, 377; 5, 332; 7, 59.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 1871, S. 194.

[4]) Chem. Soc. Journ. 1876, 1, 164; 1877, 2, 525.

[5]) Einen Theil des verarbeiteten Narcotins verdanke ich der Güte der Herren T. u. H. Smith u. Co., Edinburgh, welche Firma durch Hrn. Dr. Delitzsch Hrn. Dr. Ost ein grösseres Quantum des Alkaloïds zur Verfügung gestellt hat. Hr. Dr. Ost hat mir dasselbe in liberalster Weise überwiesen, und spreche ich demselben dafür, wie für so manchen freundlichen Rath im Verlauf der Arbeit, auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

tropfenweise Chamäleonlösung zugesetzt wird, bis die rothgelbe Lösung eine weingelbe Farbe angenommen, was gewöhnlich schon nach Zusatz sehr kleiner Mengen des Oxydationsmittels geschieht, und durch nachheriges Krystallisirenlassen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Opiansäure.

Opiansäure wird in wässriger Lösung von salpetriger Säure nicht angegriffen, mag man nun das Gas in kalte oder erwärmte Lösungen einleiten. Die Farbstoffe zerstörende Wirkung der salpetrigen Säure konnte daher, wie oben schon angeführt, zur Reinigung der Opiansäure benutzt werden. Die Mutterlauge von der Reinigung mehrerer hundert Gramm Opiansäure wurde vorsichtig eingedampft bis auf etwa $^1/_{10}$ ihres Volums; beim Erkalten setzten sich rothe Krystalldrusen ab, die nach dem Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Wasser ausschliesslich aus Opiansäure bestanden. Das Filtrat gab bei weiterem Eindampfen eine kleine Menge eines harzigen Körpers, sowie eine in grossen Prismen krystallisirende Substanz, deren Menge zur Analyse nicht ausreichte, welche aber nach Aussehen und Reactionen mit der unten beschriebenen Nitrohemipinsäure identisch zu sein scheint.

Opiansäure wurde in wasserfreiem Aether suspendirt, durch welchen 3 Stunden lang ein Strom von salpetriger Säure, durch Abkühlen möglichst entwässert, geleitet wurde. Nachdem die tiefgrüne Lösung von der noch ungelösten Opiansäure abgegossen, wurde der Aether verdunstet, und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt; er erwies sich als reine Opiansäure. Die Krystalle, äusserst feine, lange Nadeln von blendender Weisse und Seideglanz zeigen eine seltene Schönheit, wie ich sie nie an der nach anderen Methoden gereinigten Säure zu beobachten Gelegenheit hatte. Die Analyse ergiebt, dass dieselben aus Opiansäure bestehen:

0,4505 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2035 Grm. H_2O und 0,9395 Grm. CO_2.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{10}	120	57,14	56,88
H_{10}	10	4,76	5,02
O_5	80	38,10	38,10
		100,00	100,00

Einwirkung von Salpetersäure auf Opiansäure.

Verdünnte Salpetersäure oxydirt Opiansäure allmählich zu Hemipinsäure; der Process nimmt indessen viel Zeit in Anspruch, und die Umwandlung ist nie eine vollständige.

Salpetersäurehydrat zu gleicher Gewichtsmenge von Opiansäure gefügt, löst letztere unter stürmischer Reaction zu einer klaren, rothen Lösung, welche durch vorsichtiges Erwärmen eine mehr olivengrüne Farbe annimmt. Nach einstündigem Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einer harten, gelben Masse. Diese wird gröblich zerkleinert; zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure mit sehr wenig (siehe unter Nitrohemipinsäure) kaltem Wasser abgespült, sodann in viel heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich ein Körper aus, welcher die Hauptmenge der entstandenen Produkte ausmacht; in der Mutterlauge befindet sich in der Regel noch ein anderer Körper, während ein in Wasser unlöslicher bei der Bereitung der Lösung zurückbleibt, dessen Menge jedoch eine verschwindend kleine ist.

Nitroopiansäure.

Die in Wasser schwer lösliche Substanz wird in lichtgelben, glänzenden Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt derselben, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren nicht verändert wird, liegt bei 166°. Nach der Analyse ist die Verbindung eine Mononitroopiansäure.

0,334 Grm. lufttr. Subst. gaben 0,1175 Grm. H_2O u. 0,5755 Grm. CO_2.
0,4085 Grm. gaben 21 Ccm. N gemessen bei 25° und 757,5 Mm.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{10}	120	47,06	46,99
H_9	9	3,53	3,91
N	14	5,49	5,71
O_7	112	43,92	43,39
		100,00	100,00

Die Bildung einer zweiten, mit dieser isomeren Nitroverbindung wurde nicht wahrgenommen.

Die Salze der Nitroopiansäure sind, wie die der Opiansäure, sämmtlich leicht löslich in Wasser.

Ihr Barytsalz, $(C_{10}H_8NO_7)_2Ba + 3H_2O$, wurde dargestellt durch Neutralisiren der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt und Eindampfen der filtrirten Lösung; es krystallisirt in grossen, gelben Nadeln.

0,5145 Grm. lufttr. Salz verloren, bei 120° bis zum constanten Gewicht erhitzt, 0,0395 Grm. an Gewicht.

0,2805 Grm. Salz gaben 0,097 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	21,24	20,70
H_2O	7,73	7,68

Kalisalz, $C_{10}H_8NO_7K + 3H_2O$. Dasselbe erhält man leicht durch Auflösen der Säure in mässig concentrirter Kalilauge und Verdunstenlassen. Zweckmässig ist nochmaliges Umkrystallisiren. Es bildet grosse, dicke, durchsichtige Prismen mit Geradendfläche.

0,5015 Grm. lufttr. Salz verloren, längere Zeit auf 140° erhitzt, 0,0775 Grm. an Gewicht.

0,424 Grm. entwässertes Salz gaben 0,125 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet.	Gefunden.
K	13,31	13,22
H_2O	15,56	15,45

Das Natronsalz krystallisirt in zolllangen, tiefgelben Prismen, welche an der Luft verwittern.

Nitroopiansäureäthyläther,

$$C_6H(NO_2)(OCH_3)_2\begin{matrix}CHO\\COOC_2H_5\end{matrix},$$

wird leicht durch mehrstündiges Einleiten von Salzsäuregas in die erwärmte alkoholische Lösung der Säure erhalten. Beim Erkalten erstarrt dieselbe; nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist der Körper rein und zeigt den Schmelzpunkt 96°. Er ist sehr leicht löslich in Aether, ferner löslich in Schwefelkohlenstoff, woraus er in prächtigen Nadeln krystallisirt, und in heissem Benzol. In kochendem

Wasser schmelzen die Krystalle, werden davon aber leicht unter Rückbildung der Säure zersetzt.

I. 0,5895 Grm. gaben 0,2585 Grm. H_2O und 1,1005 Grm. CO_2.
II. 1,01 Grm. gaben 0,242 Grm. H_2O und 1,875 Grm. CO_2.
III. 0,3767 Grm. gaben 17,2 Ccm. N bei 22° und 759 Mm.

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II. und III.
C_{12}	144	50,88	50,91	50,63
H_{13}	13	4,59	4,87	4,66
N	14	4,95	—	5,16
O_7	112	39,58	—	39,55
		100,00		100,00

Nitrohemipinsäure.

Oben wurde erwähnt, dass bei der Darstellung der Nitroopiansäure in den wässrigen Mutterlaugen ein Körper zurückbleibt, welcher durch grössere Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet ist. Man kann durch Abdampfen der zurückbleibenden Flüssigkeiten denselben gewinnen, doch ist er dann immer mit Nitroopiansäure vermengt, welche, obgleich sehr schwer in Wasser löslich, sich doch stets reichlich den Krystallen aus der Mutterlauge beimischt. Ich wandte zur Reinigung dieses Körpers das weiter unten beschriebene Barytsalz desselben an.

Will man besonders grosse Mengen des Körpers erzielen auf Kosten der Ausbeute an Nitroopiansäure, so verfährt man zweckmässig in der Weise, dass nicht unter 50 Grm. Opiansäure mit genau eben so viel Salpetersäurehydrat versetzt werden, am besten in einem geräumigen Becherglase. Nach beendeter Reaction wird die Lösung mit freier Flamme so lange erwärmt, als noch rothe Dämpfe auftreten. Die Flüssigkeit erstarrt dann gewöhnlich zu einer fettglänzenden, durchscheinenden Masse im Gegensatz zu der bei Verarbeitung kleinerer Mengen und weniger langem Erhitzen gewonnenen harten und spröden Substanz. Die weitere Verarbeitung ist nun, wie bei Nitroopiansäure angegeben, auszuführen, das Abspülen mit Wasser jedoch zu unterlassen. Da sich auch hier die Nitroopiansäure in grösster Menge bildet

(50 Grm. Opiansäure geben ca. 30 Grm. Nitroopiansäure und 15—20 Grm. Nitrohemipinsäure), muss dieselbe zunächst entfernt werden. Man erzielt dies durch Lösen des Produktes in heissem Wasser (bei Anwendung von 50 Grm. Opiansäure ca. 3 Liter kochendes Wasser); die Lösung wird am besten in einem geräumigen Kolben vorgenommen. Beim vollständigen Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich ein grosser Theil der Nitroopiansäure in reinem Zustande aus. Die Mutterlauge wird auf ca. $^1/_2$ Liter eingedampft, mit Ammoniak versetzt, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, wobei sie gleichzeitig eine tiefrothe Farbe annimmt, und nun Chlorbarium in genügender Menge zugefügt. Ganz allmählich scheidet sich ein aus feinen, gelben Nädelchen bestehender Niederschlag aus; das Filtrat giebt beim Erwärmen noch eine zweite Portion. Die vereinigten, gut ausgewaschenen Präcipitate werden mit Schwefelsäure in der Siedhitze zersetzt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und der Krystallisation überlassen. Gelbe Prismen schiessen an, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in harte, glasglänzende, anscheinend monokline Säulen übergehen. Der Schmelzpunkt der Krystalle im entwässerten Zustande liegt bei 155°. Sie sind nach der Analyse Nitrohemipinsäure $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(COOH)_2 + H_2O$. Die Säure giebt bei 105° die Hälfte des Wassers ab; der Rest wird erst beim Schmelzen ausgetrieben und wurde bei der Vorbereitung der Substanz zur Analyse nicht entfernt.

I. 1,9095 Grm. lufttr. Subst. gaben bei 105° 0,0635 Grm. Gew.-Verl.
II. 0,4555 Grm. gaben 0,1243 Grm. H_2O und 0,7083 Grm. CO_2.
III. 0,7742 „ „ 0,2425 „ „ „ 1,2083 „ „
IV. 0,4677 „ „ 0,1518 „ „ „ 0,7273 „ „
V. 0,5918 „ „ 26,5 Ccm. N bei 18° und 755 Mm. Bar.

	Berechnet		Gefunden.			
$C_6HNO_2(OCH_3)_2(COOH)_2\,^1/_2H_2O + {}^1/_2H_2O$.			I.	II.	III.	IV u. V.
C_{10}	120	42,86	—	42,41	42,56	42,41
H_{10}	10	3,57	—	3,47	3,48	3,60
N	14	5,00	—	—	—	5,14
$O_{8^1/_2}$	136	48,57	—	—	—	48,85
		100,00				100,00
$^1/_2H_2O$		3,11	3,22	—	—	—

Ich nahm an, die Bildung der Nitrohemipinsäure gehe so vor sich, dass fertig gebildete Nitroopiansäure durch die anhaftende Salpetersäure beim Kochen oxydirt werde, und suchte mir daher in der Weise Nitrohemipinsäure zu verschaffen, dass ich Nitroopiansäure längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure kochte. Meine Erwartungen erfüllten sich nicht; es ist also die Oxydation zu Nitrohemipinsäure nicht erst in der wässrigen Lösung, sondern vorher, beim Erhitzen mit Salpetersäurehydrat, vor sich gegangen.

Die Nitrohemipinsäure ist eine starke Säure, deren Salze meist leicht löslich in Wasser sind, mit Ausnahme des Baryt- und Bleisalzes.

Das Barytsalz, $C_6HNO_2(OCH_3)_2(COO)_2Ba\,{}^1/_2H_2O + 2H_2O$, ist nebst seiner Darstellung bereits oben beschrieben worden. Die Krystalle verwittern leicht, weshalb ich dieselben rasch abpresste und die Wasserbestimmung vornahm.

0,636 Grm. Subst. gaben, auf 145° bis zum constanten Gewicht erhitzt, 0,0554 Grm. Verlust und 0,323 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	33,01	32,80
H_2O	8,68	9,84

Bei der Einwirkung von Salpetersäurehydrat auf Opiansäure entsteht noch ein dritter, unlöslicher Körper. Das Dasein desselben bemerkte ich erst, als ich grössere Mengen (70 Grm.) Opiansäure mit Salpetersäure behandelte; hier bildete sich etwa 1 Grm. von der Substanz. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Natronlauge erst beim Kochen, in heissem Eisessig vollständig löslich. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt der Körper in weissen mikroskopischen Nadeln. Dieselben schmelzen bei 252° zu einer klaren Flüssigkeit. Da mir nur sehr wenig Substanz zu Gebote stand, konnte ihre Natur nicht untersucht werden; sie scheint indess nach der Formel $C_{10}H_{10}NO_6$ resp. dem Doppelten derselben zusammengesetzt zu sein, mit welcher die Resultate der Analysen ziemlich gut übereinstimmen.

I. 0,1303 Grm. der bei 110° getr. Substanz lieferten 0,0505 Grm. H_2O und 0,2367 Grm. CO_2.

II. 0,1598 Grm. gaben 0,0632 Grm. H_2O und 0,2885 Grm. CO_2.

III. 0,2216 Grm. gaben 11,5 Ccm. N bei 25° und 754 Mm.

	Berechnet.		Gefunden. I.	II u. III.
C_{10}	120	50	49,54	49,24
H_{10}	10	4,17	4,31	4,39
N	14	5,83	—	5,74
O_6	96	40	—	40,63
		100,00		100,00

Reduction der Nitroopiansäure.

Bei Versuchen, die Nitroopiansäure in die Amidosäure überzuführen, stiess ich auf unerwartete Schwierigkeiten; die Reduction selbst vollzieht sich leicht beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, beim Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff geht jedoch der weitaus grösste Theil des Produktes der Reduction als unlösliche Schwefelverbindung in den Zinnsulfidniederschlag über, so dass beim Eindampfen des Filtrates gewöhnlich nur Spuren eines Rückstandes erhalten werden. Anders verläuft die Reaction mit Zinnchlorür.

Azoopiansäure.

Wird die zur Reduction von Nitroopiansäure zu Amidoopiansäure erforderliche Menge Zinnchlorür mit Salzsäure zu einer kochenden Lösung von Nitroopiansäure gebracht, so erfolgt schon nach wenigen Minuten die Ausscheidung rein weisser Nädelchen, welche äusserst voluminös sind und die ganze Flüssigkeit eine breiige Consistenz annehmen lassen. Der Schmelzpunkt der Krystalle konnte nicht ermittelt werden, da dieselben bei etwa 184° sich zersetzen. Dieselbe Verbindung erhielt ich durch Lösen der Nitroopiansäure in Schwefelammonium, mässiges Erwärmen und Versetzen mit Essigsäure, wobei die Verbindung aus ihrem Ammonsalz abgeschieden wird. Es gelang mir nicht immer, auf diesem Wege die Verbindung zu erhalten und nie war dieselbe so rein und die Ausbeute so günstig, wie bei der Reduction

mittelst Zinnsalz. Die auf diesem Wege erhaltenen Krystalle sind zinn- und chlorfrei, kaum hat man nöthig, sie aus heissem Wasser oder aus 80proc. Alkohol, der sie ziemlich leicht löst, umzukrystallisiren. Krystallwasser ist nicht vorhanden.

Die Substanz der Analysen I—III wurde mit Zinnchlorür, die zu IV mit Schwefelammonium dargestellt.

I. 0,2742 Grm. gaben 0,1087 Grm. H_2O und 0,5405 Grm. CO_2.
II. 0,5472 „ „ 0,2107 „ „ „ 1,0715 „ „
III. 0,5672 „ „ 30,2 Ccm. N, gemessen bei 10° u. 760 Mm.
IV. 0,3355 „ „ 0,13 Grm. H_2O und 0,659 Grm. CO_2.

	Gefunden.		
	I.	II u. III.	IV.
C	53,76	53,41	53,57
H	4,40	4,28	4,31
N	—	6,38	—
O	—	35,93	—
		100,00	

	Berechnet auf		
	Amido- $C_{10}H_{11}NO_5$	Hydrazo- $C_{20}H_{20}N_2O_{10}$	Azoopiansäure $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$
C	53,33	53,57	53,81
H	4,89	4,46	4,04
N	6,22	6,25	6,28
O	35,56	35,72	35,88

Die Verbindung löst sich leicht in Alkalien, nicht in verdünnten Säuren. Rauchende Salzsäure nimmt eine grosse Menge davon auf; wird die Lösung unter einer Glasglocke über Kalk verdunstet, so erscheinen zu Sternen vereinte Prismen, welche die salzsaure Verbindung darstellen. Versucht man, dieselben über Schwefelsäure zu trocknen, so geht mit dem Wasser auch alle Salzsäure fort, so dass eine Probe nach drei Tagen keine Spur Salzsäure mehr enthält. Werden die Pseudomorphosen nach der Chlorwasserstoffverbindung in heissem Wasser gelöst, so erhält man beim Erkalten wieder die langen, feinen Nadeln der ursprünglichen Substanz.

Englische Schwefelsäure nimmt gleichfalls die Säure zu

farbloser Lösung auf, bei Zusatz von Wasser scheidet sich die ursprüngliche Verbindung wieder aus. Wird die Lösung in Schwefelsäure erhitzt, so färbt sich, doch erst beim Kochen, die Flüssigkeit blutroth, welche Farbe aber schnell in Braun übergeht. Diese Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser amorphe, braune Flocken aus. Brom vorsichtig zur Lösung in Schwefelsäure gesetzt, löst sich darin auf; beim Versetzen mit Wasser krystallisirt allmählich in gelblichen Nadeln ein bromhaltiger Körper aus.

Natriumamalgam in alkalischer Lösung lässt die Verbindung unverändert. Wird sie mit frisch gefälltem Eisenoxydul erwärmt, so verwandelt sich letzteres in Eisenoxydoxydul. Uebermangansaures Kali und Schwefelsäure wirken erst beim Kochen ein.

Nach Analyse und Verhalten ist die Verbindung also Azoopiansäure.

Ihre Bildung wurde auch beobachtet, als die berechnete Menge Zinn (auf 1 Mol. Säure 1 At. Zinn) mit Nitroopiansäure in einem Kölbchen mit rauchender Salzsäure übergossen und bei mässiger Wärme fortwährend geschüttelt wurde. Es entsteht dann schnell eine Lösung, aus welcher Wasser die Azoopiansäure fällt. Auch bei Anwendung viel grösserer Mengen von Zinnchlorür, als der oben angegebenen, ging die Reduction nicht weiter.

Merkwürdig ist, dass der Körper als Azoverbindung rein weisse Farbe besitzt. Nur dann, wenn die eben ausgeschiedenen Krystalle schnell von der noch heissen Flüssigkeit abgesaugt und an die Luft gebracht werden, erfolgt an der Aussenseite der filzigen Aggregate Gelbfärbung, während bei mehrtägigem Stehen mit der Zinnchlorür enthaltenden Lösung schwache Röthung sich einstellt.

Barytsalz, $N_2 \begin{cases} C_6H(OCH_3)_2 \begin{matrix} CHO \\ COO \end{matrix} \\ C_6H(OCH_3)_2 \begin{matrix} COO \\ CHO \end{matrix} \end{cases} Ba + 6H_2O$. Die Säure wurde in kaltem Barytwasser gelöst, die überschüssige Base durch Kohlensäure entfernt und zum Krystallisiren eingedampft; es bildet feine, verfilzte Nadeln; einmal krystal-

lisirte es in grossen durchsichtigen Tafeln oder Leisten, welche schnell verwitterten und beim Umkrystallisiren die Nadelform zeigten.

0,777 Grm. lufttr. Subst. verloren bei 110° 0,1167 Grm. an Gewicht und lieferten 0,2608 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	23,58	23,22
H_2O	15,67	15,02

Wird die Lösung des azoopiansauren Baryts mit überschüssigem Barytwasser gekocht, so scheidet sich bald ein Pulver von feinen Krystallen aus, welche die Farbe und den Glanz des Goldes zeigen. Das Salz ist in Wasser unlöslich, löslich in verdünnten Säuren. Die Abscheidung der Säure gelang mir nicht; beim Eintragen in die berechnete Menge titrirter Schwefelsäure blieb ein grosser Theil unzersetzt, und in der Lösung befand sich ein schwefelsaures Salz. Als das Barytsalz mit überschüssiger Schwefelsäure einige Minuten gekocht wurde, entwich Kohlensäure; aus dem Filtrat, welches durch Thierkohle entfärbt wurde, schied sich ein schwefelsaures Salz in grossen Prismen aus. Wird endlich das Barytsalz in der Kälte mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt, das Filtrat im Vacuum eingedunstet, so erhält man gleichfalls Krystalle eines schwefelsauren Salzes, welches von dem vorigen verschieden zu sein scheint, aber nicht in erheblicher Menge erhalten werden konnte. Die Lösungen der Salze geben, mit Eisenchlorid vermischt, folgende Farbenerscheinungen: in kurzer Zeitfolge gelb, gelbroth, tief blutroth; am besten zeigen sie sich bei Anwendung verdünnter Lösungen.

Da die freie Säure nicht erhalten wurde, so unterwarf ich das Barytsalz einer Analyse.

1,176 Grm. lufttr. Salz verloren bei 105° nichts an Gewicht und gaben 0,734 Grm. $BaSO_4$.

1,2378 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,279 Grm. H_2O und 1,3855 Grm. CO_2.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{10}	120	31,92	30,53
H_9	9	2,39	2,50
N	14	3,72	—
O_6	96	25,53	—
Ba	137	36,44	36,70
		100,00	

Obgleich ich nach der eigentlichen Verbrennung noch zwei Stunden im Sauerstoff- und Luftstrome glühte, glaubte ich doch annehmen zu dürfen, dass etwas kohlensaurer Baryt unzersetzt geblieben ist, so dass, trotz des zu niedrig gefundenen Kohlenstoffgehaltes, der Substanz die angenommene Formel zukommt.

Wahrscheinlich ist die Reaction in der Weise vor sich gegangen, dass die Azoopiansäure unter dem Einflusse des Baryts zwei Moleküle Wasser aufgenommen und damit eine Amidohemipinsäure gebildet hat, wie dies folgende Gleichung versinnlicht:

$$N_2 \begin{cases} C_6H(OCH_3)_2 \begin{matrix} CHO \\ COOH \end{matrix} \\ C_6H(OCH_3)_2 \begin{matrix} COOH \\ CHO \end{matrix} \end{cases} + 2H_2O = 2\,C_6H(NH_2)(OCH_3)_2 \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}.$$

Ist die Annahme richtig, so hat man den interessanten Fall zu verzeichnen, dass eine, Formyl enthaltende Azoverbindung durch Wasseraufnahme glatt in eine Amidocarbonsäure übergeführt wird.

Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Opiansäure.

Wird Opiansäure in heisser, conc. Salzsäure gelöst, dann allmählich chlorsaures Kali zur Lösung gefügt, so erfolgt nach einiger Zeit die Ausscheidung weisser Flocken. Werden diese abgesaugt, aus Wasser mehrmals umkrystallisirt, so stellt der Körper glänzende, kleine Nadeln dar. Der Schmelzpunkt der wasserfrei krystallisirenden Verbindung liegt bei 210°—211°. Die Analyse ergab:

0,457 Grm. lieferten 0,161 Grm. H_2O und 0,8245 Grm. CO_2.
0,5225 Grm. lieferten 0,292 Grm. AgCl 0,0055 Grm. Ag.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{10}	120	49,08	49,20
H_9	9	3,68	3,91
Cl	35,5	14,52	14,17
O_5	80	32,72	32,72
		100,00	100,00

Die Monochloropiansäure löst sich leicht in Alkalien. Die ammoniakalische Lösung, vom Ueberschuss des Ammoniaks durch Kochen befreit, giebt mit folgenden Reagentien meist krystallinische Niederschläge:

Mit $CaCl_2$ weiss, Nadeln.
„ $BaCl_2$ krystallinisch.
„ $FeCl_3$ gelb, Nadeln.
„ $Pb(CH_3CO_2)_2$ weiss, pulverig.
„ $CuSO_4$ hellblau, krystallinisch.
„ $AgNO_3$ weisse Trübung.
„ $HgCl_2$ weiss, krystallinisch.
„ $SnCl_2$ (aus verdünnten Lösungen) feine weisse Nadeln.

Aus dem bei der Darstellung der Chloropiansäure erhaltenen Filtrat von letzterer zog Aether nichts aus.

Wird das Eintragen von chlorsaurem Kali in die heisse Lösung von Opiansäure und Chloropiansäure noch weiter fortgesetzt, so wandelt sich die Krystallmasse allmählich in Dichloropiansäure um. Es gelang mir nicht, dieselbe rein darzustellen: die Chlorbestimmungen fielen stets zu hoch aus, vermuthlich in Folge der Abspaltung von Kohlensäure. Bei rascher Einwirkung bildet sich Chloranil, dessen stechender Geruch schon nach dem Eintragen der ersten Portionen $KClO_3$ wahrzunehmen ist.

Brom liefert mit Opiansäure ebenfalls ein Substitutionsprodukt, welches in Wasser schwerer als Opiansäure löslich ist und durch Eintragen von Bromwasser in deren kochende Lösung gewonnen wird. Beim Erkalten scheiden sich weisse, mikroskopische Nadeln aus, die bei 192° schmelzen, aber, wie die Analysen von Produkten verschiedener Darstellung

zeigen, noch einer weiteren Reinigung bedürfen, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser nicht erzielt wurde.

I. 0,167 Grm. der bei 130° getrockn. Subst. gaben 0,0555 Grm. H_2O und 0,2522 Grm. CO_2.

II. 0,5578 Grm. gaben 0,3287 Grm. AgBr + 0,013 Grm. Ag.

III. 0,3421 „ „ 0,1035 „ H_2O und 0,5116 Grm. CO_2.

IV. 0,242 „ „ 0,1347 „ AgBr + 0,01 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_6H\,Br\,(OCH_3)_2$ CHO $COOH$		Gefunden.	
			I u. II.	III u. IV.
C_{10}	120	41,52	41,19	40,79
H_9	9	3,12	3,69	3,36
Br	80	27,68	26,82	26,75
O_5	80	27,68	—	—
		100,00		

Methylnoropiansäure.

Wie Matthiessen und Foster gefunden haben, wird durch längeres Behandeln von Opiansäure mit Salzsäure bei 100° Chlormethyl gebildet neben einer neuen Säure, für welche sie die Zusammensetzung $C_9H_8O_5$ fanden, und welcher sie den Namen Methylnoropiansäure gaben, als dem Monomethyläther der Noropiansäure, $C_8H_6O_5$. Sie fanden, dass die Säure mit $2^1/_2$ Mol. Wasser krystallisirt und nach der Zusammensetzung des Silbersalzes eine einbasische Säure ist.

Als Ergebniss vieler Versuche, die Methylnoropiansäure darzustellen und zu reinigen, hat sich folgende Methode mir als die zweckmässigste erwiesen:

50 Grm. Opiansäure werden in ca. 600 Ccm. reiner starker Salzsäure in einer Retorte am Rückflusskühler gelöst, während man unausgesetzt einen raschen Strom von Salzsäuregas durch die im Wasserbade erwärmte Lösung leitet. Hat man das Erhitzen zwei Tage lang fortgesetzt, so scheidet sich nach zwölfstündigem Stehen gewöhnlich keine Opiansäure mehr aus. Die Flüssigkeit wird dann eingedampft bis auf $^1/_5$—$^1/_{10}$ ihres Volums. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von noch unzersetzter Opiansäure, Methylnoropiansäure und anderen Produkten. Um aus dem Gemenge die Säure rein zu erhalten, wird alles

Ausgeschiedene in Wasser gelöst, mit Ammoniak genau neutralisirt, und Chlorbarium zugefügt. Von dem sich abscheidenden braunen Niederschlage wird die Flüssigkeit durch Filtriren getrennt, zum Filtrate grosse Mengen von Chlorbarium gesetzt, wobei kein Niederschlag mehr erfolgen darf, und mit Ammoniak stark alkalisch gemacht. Die ganze Flüssigkeit gesteht zu einer gelblich grünen Gallerte, welche man durch Absaugen und Auswaschen isolirt. Man kann nun aus dem abgeschiedenen basischen Barytsalz durch Aufkochen mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure die Säure rein gewinnen, doch ist in der Regel ein mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser nothwendig, vortheilhaft unter Zusatz eisenfreier Thierkohle, um die Substanz ganz farblos zu erhalten.

Die Krystalle sind entweder lange Prismen, oder dicke, glasglänzende und durchsichtige Säulen, oder perlmutterglänzende Blättchen. Sie zeigen verschiedenen Wassergehalt, verwittern aber sämmtlich leicht an der Luft. Die entwässerte Säure schmilzt bei 154°.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde einer Analyse unterworfen:

0,6875 Grm. gaben 0,2595 Grm. H_2O und 1,3925 Grm. CO_2.

		Berechnet.	Gefunden.
C_9	108	55,10	55,25
H_8	8	4,08	4,19
O_5	80	40,82	—
		100,00	

Die Methylnoropiansäure bildet zwei Reihen von Salzen: zu denen mit 1 Aeq. Basis gehört das oben erwähnte Silberoxydsalz, während das von mir zur Reinigung der Säure benutzte Barytsalz 2 Aeq. Basis enthält. Lässt man die amorphe Masse einige Tage unter Wasser stehen, so wandelt sie sich in körnige Krystalle um.

0,5095 Grm. lufttr. Subst. verloren bei 100° 0,0225 Grm.
1,4823 Grm. entwässertes Salz lieferten 1,0283 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet auf $C_8H_2\begin{cases}OCH_3\\O\\COO\\CHO\end{cases}Ba + H_2O$.	Gefunden.
Ba	41,7	40,79
H_2O	5,16	4,42

Chlormethylnoropiansäure.

Wird Methylnoropiansäure in starker Salzsäure gelöst und in die kalte, concentrirte Lösung nnter fortwährendem Umrühren chlorsaures Kali eingetragen, so scheidet sich nach kurzer Zeit (sobald das Doppelte bis Dreifache vom Gewicht der Säure chlorsaures Kali eingetragen ist) ein schwach gelblich gefärbtes Pulver ab, das abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Es stellt dann grosse, glänzende Nadeln dar, welche wasserfrei sind und bei 206° schmelzen; seine Zusammensetzung wird durch die Formel: $C_6HCl(OH)(OCH_3)\begin{cases}COH\\COOH\end{cases}$ ausgedrückt.

0,8283 Grm. gaben 0,232 Grm. H_2O und 1,4175 Grm. CO_2.
0,4048 Grm. gaben 0,2495 Grm. AgCl.

	Berechnet.		Gefunden.
C_9	108	46,85	46,67
H_7	7	3,04	3,11
Cl	35,5	15,40	15,23
O_8	80	34,71	34,97
			100,00

Durch weitere Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Chlormethylnoropiansäure bildet sich Chloranil.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Hemipinsäure.

Zur Darstellung des dem Meconin isomeren Opianaldehyds versuchte ich als Ausgangsmaterial Hemipinsäurechlorid darzustellen. Demnach wurde Hemipinsäure (1 Mol.) mit Fünffach-Chlorphosphor (2 Mol.) in der gewöhnlichen Weise behandelt. Nach Entfernung des überschüssigen Chlorphos-

phors und Phosphoroxychlorids fand sich indess nie das Chlorid, sondern nur das Anhydrid der Hemipinsäure vor, auch wenn sehr grosse Mengen Chlorphosphor angewandt wurden. Das Anhydrid, durch Sublimation gereinigt, zeigte den von Matthiessen und Wright für dasselbe angegebenen Schmelzpunkt bei 167°.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Opiansäure.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt heftig auf Opiansäure ein, schon in der Kälte vollzieht sich die Reaction, wenn die äquivalenten Mengen beider innig gemischt werden. Wird das verflüssigte Gemenge nach beendigter Reaction von Phosphoroxychlorid durch Destillation befreit, sodann aus der Retorte gegossen, so erstarrt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu drusigen Aggregaten, welche eine schwarzbraune Farbe zeigen und deren Reinigung mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Das einzige Lösungsmittel, welches die Krystallisation des Körpers begünstigt, ist Chloroform. Durch Destillation vermochte ich ebenfalls keine Reinigung zu erzielen, da selbst bei 230° unter ca. 50 Mm. Gesammtquecksilberdruck nichts überging. Höher erhitzt, zersetzt sich die Masse unter starkem Blasenwerfen.

Ob hier das Opiansäurechlorid vorliegt, habe ich durch eine Analyse nicht feststellen können. Bewiesen wird das Vorhandensein von Opiansäurechlorid in der braunen Masse durch den Umstand, dass letztere, mit absolutem Alkohol erwärmt, Opiansäureäther in bedeutender Menge und mit den dieser Substanz von Anderson zugeschriebenen Eigenschaften bildet.

Reduction des Opiansäurechlorids.

Das zu den Reductionsversuchen angewandte Chlorid wurde durch Eiswasser von Phosphor-chlorid und -oxychlorid befreit und in Aether, welcher ziemlich wenig davon aufnimmt, gelöst. Die Lösung brachte ich in einen Cylinder, in welchem sich Zinkbleche befanden, und liess nun langsam starke Salzsäure zutropfen. Auf 10 Grm. des angewandten Chlorids wurden

etwa 20 Ccm. Salzsäure genommen und das Zufliessen durch Quetschhahn so geregelt, dass nach 16 Stunden die Säure ziemlich verbraucht war. An den Zinkplatten und an den Wänden des Gefässes hatten sich weisse Nadeln ausgeschieschieden, von welchen beim Verdunsten des Aethers noch eine beträchtliche Portion erhalten wurde. Dieselben wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt; den Schmelzpunkt beobachtete ich wechselnd zwischen 98° und 103°; der des Meconins liegt bei 102,5°. Nach der Analyse besitzt der Körper dieselbe Zusammensetzung wie das Meconin:

I. 0,36 Grm. gaben 0,1722 Grm. H_2O und 0,8172 Grm. CO_2.
II. 0,6135 „ „ 0,2833 „ „ „ 1,3883 „ „
III. 0,4185 „ „ 0,1972 „ „ „ 0,9475 „ „

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.
C_{10}	120	61,86	61,91	61,71	61,75
H_{10}	10	5,15	5,31	5,13	5,24
O_4	64	32,99	—	—	—

Der Körper zeigt eine von den Formen des Meconins abweichende Krystallbildung, ebenfalls liegt der Schmelzpunkt in der Regel 5 Grade tiefer als beim Meconin. Seiner Entstehungsweise nach könnte derselbe der Aldehyd der Opiansäure resp. Dialdehyd der Hemipinsäure sein. Jedoch verhält sich der Körper durchaus nicht wie ein Aldehyd; ammoniakalische Silberlösung wird selbst beim Kochen nicht reducirt, und aus einer conc. Lösung von saurem schwefligsauren Kali krystallisirt die Verbindung unverändert aus. Die Lösung in Wasser, welches in der Kälte nur wenig löst, reagirt neutral, in conc. Alkalien ist der Körper erst bei längerem Erwärmen reichlich löslich. Mit Essigsäureanhydrid auf 200° erhitzt, giebt er keine Verbindung, und mit wässrigem NH_3 auf gleiche Temperatur erhitzt, bildet er eine amorphe Masse. Salpetersäurehydrat erzeugt die Mononitroverbindung, welche bei 159° schmilzt.

0,4605 Grm. gaben 0,162 Grm. H_2O und 0,8473 Grm. CO_2.
0,4853 Grm. gaben 26 Ccm. N bei 12° und 737,5 Mm.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{10}	120	50,21	50,18
H_9	9	3,77	3,91
N	14	5,86	6,17
O_6	96	40,17	—

Zur Vergleichung wurde die von Anderson beschriebene Nitroverbindung des Meconins dargestellt, welche in feinen Nadeln krystallisirt. Dieselbe schmilzt bei 159°.

0,4327 Grm. gaben 21,8 Ccm. N bei 10° und 744 Mm. Bar.

	Berechnet.	Gefunden.
N	5,86	5,91

Obwohl beide Nitroverbindungen verschiedene Formen zeigen, spricht der gleich hohe Schmelzpunkt sehr für die Identität beider. In noch viel höherem Grade gilt dies von den Monochlor- und -bromverbindungen. Dieselben zeigen genau denselben Schmelzpunkt und haben auch sonst unter einander die grösste Aehnlichkeit. Endlich wurde das von Hessert[1]) dargestellte Barytsalz der Meconinsäure aus dem Reductionsprodukt und aus Meconin hergestellt, welches übrigens nicht als „ein gummiartiges Salz", sondern als ein Haufwerk feiner, seideglänzender Nädelchen erhalten wurde. Beide Salze stimmten vollständig überein.

Demnach ist der Körper Meconin, und seine etwas abweichenden Krystallformen und die Verschiedenheit im Schmelzpunkt rühren wohl von kleinen Beimengungen eines ihm hartnäckig anhaftenden, fremden Körpers her.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung, kurz zusammengestellt, sind folgende:

1) Durch salpetrige Säure in wässriger Lösung oder bei Ausschluss von Wasser wird Opiansäure nicht verändert.

2) Salpetersäurehydrat erzeugt mit Opiansäure drei Körper:

Nitroopiansäure,
Nitrohemipinsäure und
einen Körper von der Zusammensetzung:
$(C_{10}H_{10}NO_6)_2$.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 514.

3) Nitroopiansäure wird durch Zinnchlorür zu Azoopiansäure reducirt.

4) Azoopiansäure nimmt beim Kochen mit Barytwasser die Elemente des Wassers auf unter Bildung einer zweibasischen Säure, welche eine Amidoverbindung ist.

5) Chlorsaures Kali und Salzsäure bilden aus Opiansäure: Monochloropiansäure, Dichloropiansäure und Chloranil. Brom wirkt gleichfalls substituirend.

6) Methylnoropiansäure ist eine zweibasische Säure. Die Darstellung aus Opiansäure geschieht am besten mit Salzsäure unter geeigneten Umständen, die Reinigung mittelst eines Barytsalzes.

7) Methylnoropiansäure wird durch ein Chlorgemisch in ein Chlorsubstitutionsprodukt, durch salpetrige Säure bei Ausschluss von Wasser zu Oxalsäure umgewandelt.

8) Hemipinsäure giebt mit Fünffach-Chlorphosphor ihr Anhydrid.

9) Rohes Opiansäurechlorid wird durch Zink und Salzsäure reducirt; das Produkt ist nicht Opianaldehyd, sondern das isomere Meconin.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im August 1881.

Meine Betheiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie;

von

H. Kolbe.

IV.

(Fortsetzung der Bd. **23**, S. 517 abgebrochenen Abhandlung; Schluss.)

Ich kann von der Entwickelung der theoretischen Chemie und meiner Betheiligung daran nicht sprechen, ohne Kekulé noch weiter in Mitleidenschaft zu ziehen, dessen Wege denen, welche ich für die richtigen halte, immer ent-

gegengesetzt gewesen sind. Während mein Streben nach dem Vorgange von Berzelius darauf gerichtet war und noch heute dahin geht, die Constitution der chemischen Verbindungen durch Ermittelung ihrer näheren Bestandtheile, deren Zusammensetzungsweise und Functionen, zu erforschen, und mit geistigem Auge einen Einblick in ihre rationelle Zusammensetzung zu gewinnen, ist Kekulé bestrebt gewesen, in grob sinnlicher Weise mechanisch die vermeintliche räumliche Lagerung der Atome durch Malen auf dem Papiere zu veranschaulichen.

Nach dem verunglückten Versuche, die Isomerie der Fumarsäure und Maleïnsäure durch in Worte gefasste Vorstellungen zu interpretiren, hat Kekulé es aufgegeben, der chemischen Constitution der organischen Verbindungen in diesem Sinne weiter nachzuspüren, statt dessen vorgezogen, chemischen Fictionen freiesten Spielraum zu geben, durch Zeichen und Bilder zum sinnlichen Ausdruck zu bringen.

Von jeher durch schematische Behandlung der Chemie gewöhnt, blos mit Formeln zu operiren, und bis auf den heutigen Tag unvermögend, von der chemischen Constitution der Verbindungen mit Worten eine deutliche Vorstellung zu geben, hat Kekulé nach jenem einzigen verunglückten Versuche, ohne Formeln eine Ansicht über die Ursachen der Isomerie der Fumarsäure und Maleïnsäure und über ihre Beziehungen zur Bernsteinsäure auszusprechen, sich gleich wieder dem Schematismus zugewandt. Er erfand die graphischen Formeln, um damit ein Bedürfniss zu befriedigen, welches allenfalls chemische Kinder fühlen mögen. Diese Formeln sind hauptsächlich bestimmt, die Valenz und die gegenseitige Absättigung der in einer Verbindung vorhandenen Atome zur bildlichen Anschauung zu bringen.

Zu diesem Zwecke gab Kekulé den Atomen mehrwerthiger Elemente die Form von Semmeln mit ein, zwei oder drei Einschnürungen, wodurch Zwei-, Drei- und Vierback ähnliche Gestalten entstehen, deren Wulste je eine Affinität repräsentiren. Die Form des mit vier Wulsten versehenen Kohlenstoffatoms ist die der vier-

theiligen Semmel, die des (nach Kekulé unter allen Umständen) dreiwerthigen Stickstoffatoms die einer dreitheiligen Semmel: , die des Sauerstoffs und des (nach Kekulé's Doctrin von der constanten Valenz unter allen Umständen zweiwerthigen) Schwefels die eines Zweibacks: , und endlich von den einwerthigen Elementen die einer Kugel resp. eines Kreises: .

Aufgabe der hiermit construirten Formeln ist, die Wulste der verschiedenen Elemente einer Verbindung so aneinander zu legen, dass keiner derselben ohne Gegenpart bleibt, und so die Verbindung als eine gesättigte zur bildlichen Anschauung zu bringen. Die graphische Formel der Blausäure hat darnach folgende Gestalt: . In gleichem Sinne ist die graphische Formel der Essigsäure: , des Alkohols: , des Aethylchlorids: .

Eigene chemische Gedanken über die Constitution jener und anderer Körper bringt Kekulé damit nicht zum Ausdruck, hat er doch solche, mit einziger Ausnahme der in seiner Arbeit über die Constitution des Knallquecksilbers niedergelegten Hypothese nie gehabt. Auch sein aus den graphischen Formeln herausgewachsener Benzolring besagt über die chemische Constitution des Benzols, nämlich über die näheren Bestandtheile desselben und über die Rolle, welche diese darin spielen, gar Nichts. Die Construction des Benzolringes ist Nichts als ein, wenn man will, origineller Versuch, die Bindung von sechs vierwerthigen Kohlenstoffatomen und von sechs Wasserstoffatomen graphisch so darzustellen, dass sichtlich keine der in Summa 30 Affinitätseinheiten jener Elemente ungesättigt bleibt. — Man beachte

wohl, dass Kekulé's Benzolformel nicht Ausdruck eines chemischen Gedankens, sondern nur ein Versuch ist, die Zeichen der 12 Elementaratome desselben auf der Fläche des Papiers so zu ordnen und durch Bindestriche so zu vereinigen, dass keine Affinität der sechs Kohlenstoffatome unbefriedigt erscheint. Sie ist ein dem chemischen Boden entnommenes, von Kekulé erdachtes, nicht experimentell begründetes arithmetisches Exempel.

Diese Art, die Frage nach der Zusammensetzungsweise chemischer Verbindungen zu behandeln, die Strukturchemie, möchte als ein unschuldiges Spielen mit Formeln gelten, wenn das nicht zu einer argen Begriffsverwirrung geführt hätte.

Wer vermag zu sagen, was die Structurchemiker unter „Radical", „chemische Constitution", „rationelle Zusammensetzung", „rationelle Formel" verstehen oder verstanden wissen wollen?

Es ist ein beliebter Kunstgriff von Kekulé, Worte, mit denen man zuvor einen bestimmten Begriff verband, für etwas ganz Anderes, für unklare Vorstellungen zu gebrauchen und sich damit den Anschein zu geben, als stehe er auf dem exact wissenschaftlichen Boden derer, welche zuerst jene Worte für bestimmte Begriffe gebraucht haben.

Chemische Radicale sind die elementaren Atome und diejenigen Atomcomplexe, welche in chemischen Verbindungen gleiche Functionen haben und eine ähnliche Rolle spielen, wie jene. Letztere, die zusammengesetzten Radicale, können die Elementaratome nicht nur ersetzen, sondern von denselben auch ersetzt werden, können daher in Vereinigung mit jenen ebenso Moleküle erzeugen, wie die elementaren Atome unter einander; sie sind folgerichtig auch fähig, durch Vereinigung mit einander Moleküle zu bilden. Das freie Cyan ist das aus zwei Atomen Cyan gebildete Molekül Cyan, ebenso wie das Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen Wasserstoff besteht. Zu den zahlreichen zusammengesetzten Radicalen, welche sich sowohl mit Elementaratomen, wie unter sich zu Molekülen verbinden, gehören, ausser Cyan, das Hydroxyl HO, das Carboxyl: COOH, das Methyl, Ben-

zoyl, ferner das Kakodyl: $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}As$, etc. Sie alle können ein Wasserstoffatom ersetzen, und durch ein solches ersetzt werden, dann weiter sich unter einander vereinigen: das Hydroxyl zum Molekül Wasserstoffsuperoxyd HO.OH, das Carboxyl zum Molekül Oxalsäure, das Methyl, Benzoyl, Kakodyl zu den gleichnamigen Molekülen.

Die zusammengesetzten Radicale sind demnach in ihren Verbindungen eben so selbstständig bestehende Individuen, wie die elementaren Atome. So fasste sie Berzelius, und so fassten Liebig und Wöhler ihr Benzoyl auf. Die einzige Modification, welche die Radicaltheorie im Laufe der Zeit erfahren hat, wurde durch die Erkenntniss herbeigeführt, dass die zusammengesetzten Radicale nicht, wie Berzelius meinte, unveränderliche Atomgruppen sind, sondern dass innerhalb derselben, ohne Aufhebung ihrer Individualität, Wasserstoff durch Haloide, Sauerstoff durch Schwefel (Chloressigsäure und Thiacetsäure) substituirt werden können.

Chemische Constitution. — Was der Chemiker darunter zu verstehen habe, war Jedermann klar, bis nach Gerhardt Kekulé und seine Jünger, die modernen Structurchemiker, den abscheulichsten Missbrauch damit trieben.

Constitution heisst „Verfassung".

Die chemische Constitution erforschen, heisst: die Bestandtheile, erst die entfernteren, dann die näheren erforschen und die Functionen ermitteln, welche sie in den betreffenden Individuen, überhaupt in der Körperklasse, der die Individuen angehören, haben. — Nach Kekulé's Vorgange sind von „chemische Constitution" so viele und so verschiedene, sogar von ein und demselben Chemiker gleich ein viertel Dutzend, zum Theil einander widersprechende Definitionen gegeben, dass gegenwärtig bezüglich dieses Begriffs die grösste Confusion herrscht.

Das Gleiche gilt von den Worten: „Rationelle Zusammensetzung" und „rationelle Formel". — Die rationelle Formel ist, im Gegensatz zu der empirischen, von

Berzelius diejenige genannt, welche symbolischer Ausdruck der rationellen Zusammensetzung, d. h. unserer Vorstellung von der chemischen Constitution sein soll.

In den rationellen Formeln von Berzelius steckt „**ratio**“, davon haben sie den Namen. Kekulé und seine Jünger haben den Namen „rationelle Formeln“ adoptirt, aber die „**ratio**“ davon hinweggethan. — Kekulé's Lehrbuch ist dafür authentische Urkunde.

Sehen wir, was Kekulé zunächst unter Radicalen versteht. Er spricht sich in seinem Lehrbuche I, S. 146 darüber folgendermaassen aus:

„Wir nennen Radical den bei einer bestimmten Zer-
„setzung gerade unangegriffenen Rest. Wir reserviren aber
„dabei gewöhnlich den Namen Radical ganz besonders für
„die Reste, bei welchen wir nicht bei allzu einfachen und zu
„häufig vorkommenden Metamorphosen ein weiteres Zerfallen
„beobachten.“

„Die Radicale sind also nicht etwa in den bestehenden
„Verbindungen enthaltene, in sich fester zusammenhängende
„Atomgruppen, vielmehr nur Reste, die bei gewissen Re-
„actionen unangegriffen bleiben, die aber deshalb nicht an
„sich unveränderlich sind, vielmehr bei anderen Metamor-
„phosen selbst weitere Spaltung erleiden können.“

„Es sind die Reste, bei welchen wir in den gerade an-
„zustellenden Beobachtungen einhalten, von deren Zusam-
„mengesetztsein und etwaigen Zersetzungen wir für den
„Augenblick absehen, und die wir deshalb als den Elementen
„analog betrachten.“

„Danach ist es auch einleuchtend, dass in einer und
„derselben Verbindung verschiedene Radicale angenommen
„werden können, je nachdem man die eine oder andere Meta-
„morphose der Betrachtung und Vergleichung unterzieht; je
„nachdem man die eine oder andere Analogie will hervor-
„treten lassen; je nachdem man die Betrachtungen weit oder
„weniger weit ausdehnt.“ ....

Wie die formale Behandlung dieser Sätze, worüber ich mich schon an einer anderen Stelle ausgesprochen habe, von

der Unfertigkeit des Schreibers ein beschämendes Zeugniss giebt, so wetteifert damit der sachliche Inhalt derselben.

Ein Radical ist nach Kekulé (derselbe meint damit ein zusammengesetztes Radical) nicht eine in sich fester zusammenhängende Atomgruppe — ich gebrauche hier seine eigenen Worte —, also kein Individuum, wie das Atom Wasserstoff, obgleich wir es nach Kekulé als den Elementen (elementaren Atomen, H. K.) analog betrachten sollen, sondern ein bei einer bestimmten Zersetzung gerade unangegriffener Rest!

Wenn wir von der Zusammensetzung der Salicylsäure ein Mol. Kohlensäure abziehen, so bleibt als Differenz, als Rest, Carbolsäure. Bekanntlich spaltet sich die Salicylsäure beim Erhitzen, also durch eine „bestimmte Zersetzung" in Kohlensäure, welche entweicht, und in Carbolsäure, welche als „gerade unangegriffener Rest" in der Vorlage bleibt, Ist darum die Carbolsäure als Radical der Salicylsäure anzusehen, oder: ist der Alkohol, den der Zucker als Rest bei der Gährung liefert, das Radical des Zuckers?

Kekulé selbst erwachsen Bedenken gegen seine Definition von „Radical", aber Bedenken anderer Art und zum Theil von ganz falscher Seite her. Er erklärt wenige Zeilen weiter (S. 147), nicht alle Reste, welche bei irgend einer Zersetzung unangegriffen bleiben, seien Radicale, mit folgenden Worten:

„Wollte man alle Reste, die bei irgend einer Zer-
„setzung unangegriffen bleiben, für Radicale gelten lassen, so
„müssten die Gruppen $H\Theta$, $K\Theta$ etc. als solche betrachtet
„werden; die Salpetersäure wäre die Wasserstoffverbindung
„des Radicals $N\Theta_3$, die Essigsäure die Wasserstoffverbin-
„dung des Radicals $\Theta_2H_3\Theta_2$; alle diese Radicale entsprächen
„vollständig dem Chlor. Da man indessen bei zu vielen und
„zu gewöhnlichen Reactionen das Zerfallen dieser Gruppen
„beobachtet, so werden sie gewöhnlich nicht für Radicale
„angesehen."

„Wir nennen Radicale unangegriffene Reste, aber nicht alle Reste sind Radicale", sagt Kekulé. Welche Reste man als Radicale anzusehen hat und welche nicht, ist aus seinen

Expectorationen nicht zu entnehmen, man müsste denn aus dem Wortlaute seiner Erklärung schliessen, dass er die bei einer **bestimmten** Zersetzung (S. 146) gerade unangegriffenen Reste für Radicale angesehen wissen will, dagegen nicht die bei **irgend einer** Zersetzung (S. 147) unangegriffenen Reste, auch nicht diejenigen Gruppen, d. i. Reste, welche bei zu vielen und zu gewöhnlichen Reactionen zerfallen.

Zweierlei fällt in obigen Sätzen noch auf und bleibt aufzuhellen, nämlich was Kekulé dazu veranlasst, die Radicale für Reste zu erklären, und weshalb er dem einfachst zusammengesetzten Radical Hydroxyl, HO, die Befähigung, als Radical zu fungiren, abspricht. Ich glaube nicht zu irren, indem ich die Meinung ausspreche, dass ihn hierzu die Verehrung missleitet hat, von der er gegen Gerhardt und Laurent von jeher erfüllt war, seine französischen Vorbilder, und Vorbilder auch darin, dass sie eben so wenig wie Kekulé einen höheren Standpunkt in der Wissenschaft zu erklimmen vermochten, der ihnen über das Gesammtgebiet der Chemie einen klaren Ueberblick gab. Daher die groben Verirrungen dieser drei Chemiker auf allen ihren theoretisch-chemischen Wegen.

Gerhardt hatte, erfüllt von Voreingenommenheit und Animosität gegen Berzelius, das von diesem eingeführte Wort: Radical, mit dem Banne belegt, und dafür die „Reste“ geschaffen; Laurent hatte die Vorstellung, dass das von ihm mit dem Namen Eurhizène belegte Hydroxyl: (HO) in chemischen Verbindungen als Radical fungire, lächerlich zu machen versucht; Kekulé ist ihnen darin blindlings gefolgt, und hat dadurch jahrelang das Verständniss der Zusammensetzungsweise seiner Glycolsäure und der Oxysäuren überhaupt eingebüsst, in dem Grade, dass er (in seinem Lehrbuche Bd. I, S. 175, 1859) zu einer Zeit, wo man die Glycolsäure als Oxyessigsäure längst erkannt hatte, diese **für homolog mit der Kohlensäure** erklärte!

Kekulé hat sich über „Radicale und Reste“ noch an vielen anderen Stellen seines Lehrbuchs ausgelassen, von denen ich einige hier wörtlich wiedergebe, um darzuthun, wie

unklar, oft auch unwahr derselbe diese Dinge beurtheilte. Er sagt Bd. I, S. 90 Folgendes:

„Der grösste Fortschritt der Typentheorie und der theo-„retischen Ansichten überhaupt ist die Aufnahme der Ra-„dicale in die Typen.[1]) Diese Verschmelzung beider Theo-„rien“ (muss heissen: diese Rückkehr zur Annahme von kohlenstoffhaltigen zusammengesetzten Radicalen in den organischen Verbindungen, denselben Radicalen: Methyl, Aethyl, Benzoyl, welche Berzelius, Liebig und Wöhler in den Verbindungen lange zuvor erkannt hatten, und welche wir bis auf den heutigen Tag darin annahmen, welche aber, um dem Ding ein anderes Ansehen zu geben, von Gerhardt und nach ihm von Kekulé Reste genannt wurden) „wurde „wesentlich vorbereitet und vermittelt durch Betrachtungen, „welche Gerhardt 1839 schon mittheilte[2]) und später noch „weiter ausführte, und die er: *loi* oder *théorie des residues* „nannte. Er meint: wenn eine sog. Vertretung eines ein-„fachen Körpers durch einen zusammengesetzten stattfindet, „so ist dies nicht einfache directe Substitution, die Reaction „erfolgt vielmehr in der Weise, dass ein Element (z. B. H) „des einen Körpers sich mit einem Element (z. B. O) des „anderen verbindet, dass das entstandene Produkt (z. B. HO) „austritt, während die von beiden Körpern übrig bleibenden

---

[1]) Das ist eine sonderbare, höchst eigenthümliche Behauptung, zumal aus der Feder dessen, welcher wenige Zeilen weiter sagt, der Gerhardt'sche Begriff der Reste habe allmählich den der Radicale der älteren Theorie verdrängt etc. — Kekulé würde mit obigem Ausspruche sich viel weniger von der Wahrheit entfernt haben, wenn er gesagt hätte: „der grösste Rückschritt, den die organische Chemie machte, war das Aufgeben der Radicaltheorie, und die Aufstellung der von zusammengesetzten organischen Radicalen abstrahirenden, mechanischen Typentheorie.

[2]) Das ist eine unwahre, zur Verherrlichung von Gerhardt ausgesprochene Behauptung. Im Jahre 1839 hat Gerhardt nicht, wie Kekulé glauben machen will, eine Verschmelzung der Typen- und Radicaltheorie vorbereitet, im Gegentheil er hat die Radicaltheorie durch die Typentheorie, er hat die Annahme zusammengesetzter Radicale überhaupt verdrängen wollen und damit einen grossen Rückschritt vorbereitet.

„Elemente (Reste) in Verbindung treten. Er hebt dabei be-
„sonders hervor, dass diese Theorie der Reste die An-
„nahme aller hypothetischen Radicale unnöthig mache."

Ob und wieweit diese Vorstellung von Gerhardt Boden hat, erkennt man am besten, wenn man die in klingende Worte gefasste Meinung desselben auf concrete Fälle anwendet. Er sagt: „wenn eine sog. Vertretung eines einfachen Körpers durch einen zusammengesetzten stattfindet, so ist dies nicht einfache directe Substitution; er nimmt als allgemeines Beispiel den Fall, wo von zwei Verbindungen aus der einen Wasserstoff, aus der anderen Sauerstoff als Wasser austritt. Ein specielles Beispiel von den hunderten, welche hierzu passen, ist folgendes. Ich bringe Salzsäure oder Essigsäure mit Tetraäthylammoniumoxydhydrat in Wechselwirkung, es entsteht unter Bildung von Wasser Tetraäthylammoniumchlorid oder essigsaures Tetraäthylammoniumoxyd. In beiden Fällen findet doch unzweifelhaft Vertretung eines einfachen Körpers „Wasserstoff" durch einen zusammengesetzten, nämlich des Wasserstoffatoms der Essigsäure durch Tetraäthylammonium, oder, wenn man will, des Wasserstoffs des Tetraäthylammoniumoxydhydrats durch das Radical „Acetyl" Statt. Gerhardt will nun aber nicht haben, dass dies eine Substitution sei. Was übrig bleibt, wenn man von der Salzsäure Wasserstoff und vom Tetraäthylammoniumoxydhydrat Hydroxyl wegnimmt, die sich zu Wasser verbinden, also das Atom Chlor und das Tetraäthylammonium, sind, so decretirt Gerhardt, nicht Radicale, sondern Reste, damit ist von ihm kurzer Hand die Theorie der Reste gegründet.

Wie man sieht, steht Kekulé's Vorbild ihm an Unklarheit chemischen Denkens und Folgerns nicht nach. — Kekulé scheint übrigens selbst zu fühlen, dass Gerhardt's Reste im Grunde meist doch nichts anderes sind, als die Radicale.

Er sagt S. 90 weiter: „Man sieht leicht, dass die Reste
„von Gerhardt in vielen Fällen dieselben Atomgruppen
„sind, wie die Radicale der Radicaltheorie, aber aller Hypo-
„thesen entkleidet, so dass die Theorie der Reste die Be-

„ziehungen der Substanzen unter einander mit derselben „Klarheit darzustellen vermochte wie die Radicaltheorie, „ohne dabei die Annahme einer endlosen Anzahl enger ge„schlossener und in den Verbindungen präexistirender Ra„dicale nöthig zu machen."

Die Empfehlung der Reste und die Bevorzugung derselben vor den Radicalen aus dem Grunde, weil sie aller Hypothese entkleidet seien, nimmt sich höchst sonderbar im Munde desjenigen aus, welcher mehr als jeder andere Chemiker Hypothesen geschmiedet, die eine auf die andere gepfropft hat, und noch heute das Unglaublichste von Hypothesen zu glauben uns zumuthet, im Munde des Erfinders der offenen und geschlossenen Ketten, des Benzolringes mit dessen Seitenketten, der sauren Seitenketten u. a. m.

Und wie sonderbar, dass Kekulé, welcher die Annahme von Radicalen deswegen verwirft und sie darum den Resten nachstellt, weil die Radicale hypothetischer Natur seien, in seinem Lehrbuche z. B. I, S. 145, 197 ff. und an anderen Stellen, das Kakodyl als Radical nicht nur acceptirt, sondern es sogar als Dimethylarsen: $As\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ bespricht, anstatt es, von allem Hypothetischem entkleidet, als Rest von der empirischen Zusammensetzung C_2H_6As zu betrachten.

Selbst nicht fähig, vom Boden der ihm fremden, exact chemischen Forschung aus, eine Ansicht über die chemische Constitution der organischen Radicale und ihrer Verbindungen zu fassen oder gar zu begründen, verschmäht Kekulé doch nicht, die Ergebnisse solcher Forschungen anderer Chemiker, im vorliegenden Falle meine Auffassung von der Constitution des Kakodyls, zu adoptiren, in demselben Augenblicke, wo er die mit der Radicaltheorie verknüpften Hypothesen, also auch die Hypothese, dass das Kakodyl aus einem Atom Arsen und zwei Atomen Methyl zusammengesetzt ist, verwirft, und den inhaltlosen Resten den Vorzug giebt.

Dass, wie Kekulé ausspricht, die aller Hypothese entkleideten Reste die Beziehungen der Substanzen unter ein-

ander mit derselben Klarheit darzustellen vermögen[1]), gehört zu vielen, mit erstaunlicher Dreistigkeit hingeworfenen Aussprüchen, welche man von Kekulé zu hören gewohnt ist, und zu deren Beweisführung die beliebten, einleitenden Worte: **Man sieht leicht** (vergl. dies. Journ. Bd. 23, S. 505 ff.) ihm genügen.

Ich gebe hier einen anderen Satz aus Kekulé's Lehrbuch wieder, mit welchem derselbe in womöglich noch prägnanterer Weise beweist, wie verwirrt seine Begriffe und seine Unterscheidung von „Rest" und „Radical" sind: Er sagt Bd. I, S. 90:

„In welcher Weise dieser Gerhardt'sche Begriff der „Reste allmählich den der Radicale der älteren Theorie „verdrängte und so zu den jetzigen Ansichten über Radicale[2]) „und gleichzeitig zur Verschmelzung beider Theorien führte, „ist schwer zu verfolgen.[3]) Der bedeutendste Schritt darin „geschah offenbar durch die epochemachende Entdeckung der „dem Ammoniak entsprechenden Basen, die wir Wurtz ver„danken (1849)."[4])

---

[1]) Wenn Dreifach-Chlorkakodyl: $C_2H_6AsCl_3$ auf 50° erwärmt wird, so zerfällt es bekanntlich in Methylarsenchlorid und Chlormethyl:

$$C_2H_6AsCl_3 = CH_3AsCl_2 + CH_3Cl.$$

Ich frage Kekulé, ob die Annahme des aller Hypothese entkleideten Restes: C_2H_6As in dem Kakodylchlorid die Beziehung desselben zum Methylarsenchlorid und zum Chlormethyl, seiner unmittelbaren Zersetzungsprodukte, in ein eben so klares Licht stellt, als die Hypothese, dass das Radical Kakodyl aus einem Atom Arsen und zwei Atomen Methyl besteht?

[2]) „Jetzige Ansichten über Radicale" kann doch nichts Anderes bedeuten als: „zu den Ansichten, dass die Radicale keine Radicale sind, sondern Reste".

[3]) Gewiss ist das schwer zu verfolgen, und zwar darum, weil eine Verschmelzung der Radicaltheorie und der sog. Typentheorie, die gar keine Theorie, sondern ein Versuch war, die chemischen Verbindungen in Classen abzutheilen, überhaupt nie Statt gefunden hat.

[4]) Dass dem Ammoniak analog zusammengesetzte organische Basen existiren müssten, daran zweifelte wohl kein Chemiker, welcher auf dem Boden exact wissenschaftlicher Forschung stand, noch ehe Wurtz die einfache und elegante Methode entdeckte, dieselben mittelst der Cyansäureäther darzustellen. Auch ich habe lange zuvor dahin zielende Versuche angestellt, aber den rechten Weg verfehlt.

„Damals gab man (muss heissen „gab es") für diese „Substanzen zwei Betrachtungsweisen, von welchen die eine „sich mehr an die Radicaltheorie, die andere sich mehr an „die Typentheorie anschloss. Man sagte, sie lassen sich be„trachten als Oxyde der Alkoholradicale, deren Sauerstoff „durch Amid ersetzt ist, oder als Ammoniak, in welchem „Wasserstoff durch Aethyl u. s. w. ersetzt ist. Hofmann „gab der letzteren typischen Anschauung[1]) den Vorzug. „Die Betrachtung, dass auch die beiden anderen Wasser„stoffatome des Ammoniaks, ebenso wie das eine, durch die „Alkoholradicale müssten vertreten werden können, führte „ihn zu der Entdeckung der zahlreichen, dem Ammoniak in „so merkwürdiger Weise analogen Basen (1849 und 1850). „Damit war die Aufnahme der Radicale in die Typentheorie „und zugleich eine wesentliche Erweiterung der ursprüng„lichen Typentheorie gewonnen. Die Entdeckung der dem „Ammoniak entsprechenden Basen ist unbestreitbar der „Grundstein der jetzigen Anschauungsweise.[2]) Man bezog

---

[1]) Es ist zu beachten, dass Hofmann's glänzende Entdeckung der directen Einführung der Alkoholradicale in Ammoniak an Stelle von Wasserstoff, von der Typentheorie durchaus nicht beeinflusst ist, dass er zu dieser damals in durchaus keiner Beziehung stand.

[2]) Es ist nicht klar, welche Entdeckung Kekulé hier meint, ob die von Wurtz oder die von Hofmann, oder von beiden zusammen. Er nennt die Entdeckung von Wurtz zuvor eine epochemachende, die von Hofmann wird ohne Epitheton erwähnt. In Wirklichkeit verhält sich die Sache so, dass Wurtz eine in ihrem Ergebniss längst vorausgesehene, darum immer sehr schöne Arbeit lieferte, dass aber Hofmann mit der directen Einführung von Alkoholradicalen in das Ammoniak eine wirklich epochemachende, von ihm selbst erwartete, aber von anderen Chemikern nicht vorausgesehene folgenschwere Entdeckung machte, epochemachend darum, weil sie auf ein Mal unerwartetes Licht verbreitete über die rationelle Zusammensetzung, die chemische Constitution, der organischen Ammoniake und Ammoniumverbindungen, welche Wurtz weder voraussah, noch auch nach seiner schönen Entdeckung ahnte.

Hofmann's epochemachende Entdeckung der künstlichen Darstellung primärer, secundärer und tertiärer Ammoniak- und der Ammoniumbasen, der die herrliche Entdeckung von Di- und Triaminen folgte, sind der Grundstein der späteren Auffassung von der Constitution aller jener Körperclasse zugehörenden Verbindungen.

„jetzt organische Verbindungen auf einfache unorganische „Verbindungen als Typus, und man nahm an[1]), dass in dem „Typus Ammoniak (= NH_3) der Wasserstoff Atom für Atom, „nicht nur durch Metalle (Laurent), sondern auch durch „Alkoholradicale vertreten werden könne."

In seltsamem Contraste stehen hier die Anfangs- und die Schlussworte der oben wörtlich wiedergegebenen Stelle aus Kekulé's Lehrbuch. Der Anfang lautet:

„In welcher Weise dieser Gerhardt'sche Begriff der „Reste allmählich den der Radicale verdrängte" etc.

Der Schlusssatz lautet:

„Man nahm an, dass in dem Typus Ammoniak der „Wasserstoff Atom für Atom ... durch Alkoholradicale „vertreten werden könne."

Also die Radicale sind durch Reste verdrängt und gleich darauf sind es doch nicht Reste, sondern Alkoholradicale, welche den Wasserstoff im Ammoniak vertreten. Und das verkündet Kekulé in demselben Athem, womit er wenige Zeilen zuvor ausdrücklich als Gerhardt's Idee, die er selbst sich zu eigen macht, ausspricht: „wenn eine sog. Vertretung eines einfachen Körpers durch einen zusammengesetzten Statt findet, so ist dies nicht eine einfache directe Substitution etc." —

Also die Umwandlung des Ammoniaks in Aethylamin mittelst Jodäthyl geschähe nicht durch directe einfache Substitution!

Nachdem Kekulé 1859 (Bd. I, S. 90) erklärt hat, der Begriff der Reste habe den der Radicale der älteren Theorie verdrängt, und ein Vorzug der Reste vor den Radicalen bestehe darin, dass jene aller Hypothesen entkleidet seien, bekleidet derselbe 4 Jahre später (Bd. II, S. 245) in seinem Lehrbuche die angeblich von den Resten verdrängten Ra-

[1]) Nicht man nahm an, sondern Hofmann nahm an, und wir verdanken Hofmann den experimentellen Nachweis, dass die Wasserstoffatome des Ammoniaks der Reihe nach durch Alkoholradicale substituirt werden können.

dicale mit einem Aufputz phantastischer Hypothesen. Er nimmt darin Kohlenstoffskelette (sic!) wahr, an welche sich andere Atome direct und vollständig angelagert haben. Der Wortlaut dieser Erklärung ist folgender:

„Als Radical ist stets (muss heissen: bislang niemals! H. K.) der Complex aller derjenigen Atome angesehen, welche „direct durch die Verwandtschaft von Kohlenstoffatomen ge„bunden sind. Die Radicale enthalten also zunächst alle „unter einander verbundene Kohlenstoffatome und ausserdem „noch alle Atome der direct und vollständig an dieses Koh„lenstoffskelett (sic!) angelagerten Elemente.“ —

Welch' rohe Auffassung! — Dass das Kakodyl, das Trimethylsulfin, Tetramethylammonium und zahlreiche andere organische Radicale keine unter einander verbundene Kohlenstoffatome, also auch kein Kohlenstoffskelett, enthalten, und dass deshalb jene einseitige, aus der Luft gegriffene Definition vom Radical nicht auf jene passt, die darum doch Radicale bleiben, daran hat Kekulé nicht gedacht!

Im Jahre 1861 ist mir von Kekulé der Vorwurf gemacht, dass meine theoretischen Ansichten von einer Abhandlung zur anderen sich stets geändert hätten (s. Bd. 23, S. 315). Er ist den Beweis für diese Behauptung schuldig geblieben, dafür hat er in seinem Lehrbuche, wie in anderen Schriften zur Genüge bewiesen, dass seine theoretischen Ansichten von Jahr zu Jahr unklarer, confuser geworden sind.

Welche Verwirrung Kekulé hierdurch, so wie durch die missbräuchliche Anwendung von Worten, mit denen man ehedem bestimmte Begriffe verband, in die Chemie gebracht hat, lernen wir an den Bezeichnungen „Chemische Constitution“ und „rationelle Zusammensetzung“.

Ich habe S. 375 u. 379 ausgesprochen, welchen Begriff Berzelius, der jene Bezeichnungen in die Chemie einführte, damit verband, und dass derselbe durchaus der Bedeutung der Worte entspricht. Gerhardt, welcher sich unberufen zum Corrector von Berzelius aufwarf, gab eine neue, in jeglicher Hinsicht widersinnige Definition von „Constitution“, indem er 1856 verkündete:

„la constitution moléculaire des corps, c'est à dire le veritable arrangement de leurs atomes."

Kekulé eignete sich diesen Ausspruch an und übersetzte denselben so:

„Die Constitution d. h. die Lagerung der Atome in der bestehenden Verbindung." [1])

Um die Zeit, wo Kekulé eben diese Definition von Constitution gab, und im Zusammenhange mit derselben, kam die sog. Structurchemie in Mode, und wurde „chemische Structur" mit „chemische Constitution" als nahezu gleichbedeutend angesehen. Danach ergoss sich eine wahre Fluth von Definitionen aus dem Lager der modernen Chemiker über unsere Wissenschaft, so reichlich, dass ein und derselbe Chemiker (Erlenmeyer) binnen ganz kurzer Zeit gleich drei ganz verschiedene Erklärungen von Constitution von sich gab. Butlerow nennt chemische Structur:

„die Art und Weise der gegenseitigen chemischen Bindung der elementaren Atome in einem Molekül."

Heintz nannte chemische Structur:

„die Beschaffenheit chemischer Verbindungen, wornach sie „Elemente enthalten, die verschieden fest an einander ge„kettet sind"

und auf demselben Blatte:

„die Beschaffenheit der chemischen Verbindungen, welche „sie vermöge der relativen Entfernung ihrer Atome von „einander erlangen."

v. Gorup-Besanez: Chemische Constitution d. i.:

„die Lagerung der Atome, die Gruppirung derselben in „dem Molekül einer chemischen Verbindung, worüber wir „aus ihrer Bildungsweise, ihrem Verhalten und ihren Um„setzungen Anschauung gewinnen."

---

[1]) Lehrbuch der org. Chemie 1861, I, S. 157. — Ich habe die folgende Collection der verschiedenen Definitionen moderner Chemiker von Constitution und Structur nebst Angabe der Quellen schon vor 10 Jahren in diesem Journal [2] Bd. 4, S. 261 mitgetheilt, auf welche ich hier, bezüglich der Quellen, verweise.

Erlenmeyer: Unter der relativen Constitution einer chemischen Verbindung verstehen wir:

„die relative Zusammenfügungsweise der Affinivalente ihrer „Elementarbestandtheile."

Derselbe: Constitution der Körper, d. h.:

„die Aneinanderfügungsweise der Elementarbestandtheile „der Körper."

Derselbe: Constitution, d. h.:

„die Ruhelage der Bestandtheile der Körper."

Was ist nun chemische Constitution oder Structur? Die modernen Chemiker wissen es selbst nicht zu sagen, fast Jeder macht sich eine eigene unklare Vorstellung davon, und kleidet dieselbe in eben so unklare Worte. Nichts ist so geeignet, als dieser Wirrwarr, um darzuthun, in welche Verwirrung Kekulé die an und für sich einfachen chemischen Begriffe dadurch gebracht hat, dass er, dem Vorgange von Gerhardt folgend, sich zu Berzelius, den beide nicht begriffen, in grundsätzliche Opposition setzte, und den von Berzelius begonnenen Aufbau unserer Wissenschaft, anstatt dessen Mängel auszubessern, niederzureissen trachtete.

Wie unter „chemische Constitution und rationelle Zusammensetzung", so verstehen die modernen Chemiker nach Kekulé's Vorgange auch unter „Constitutionsformel und rationelle Formel" etwas anderes als das, wofür diese Bezeichnungen ursprünglich von Berzelius gebraucht sind. Constitutionsformel ist für Kekulé nicht der symbolische Ausdruck für die Vorstellung, welche wir uns von den näheren Bestandtheilen einer Verbindung und ihren Functionen machen, sondern der Ausdruck oder richtiger das Bild von der aus der Meinung, man könne in die räumliche Lagerung der Atome einen Einblick thun, entsprungenen, eingebildeten Vorstellung von der räumlichen Lagerung der Atome in einer Verbindung.

Für Erlenmeyer ist die Constitutionsformel, nach seinen Definitionen von Constitution, der Ausdruck für die Aneinanderfügungsweise der Elementarbestandtheile der Kör-

per, oder von der Ruhelage der Bestandtheile der Körper! für Butlerow, welcher für Constitution das Wort Structur gebraucht, der Ausdruck für die Art und Weise der gegenseitigen chemischen Bindung der elementaren Atome im Molekül etc.!

Um seine Vorstellung von chemischer Constitution, d. h. um die Lagerung der Atome in einer Verbindung symbolisch auszudrücken, hat Kekulé eine besondere Art gemalter Formeln erfunden, welche er im Gegensatz zu den geschriebenen Formeln „graphische“ nennt. Proben davon sind oben S. 375 u. 376 abgedruckt.

Rationelle Formeln, von denen Kekulé Bd. I, S. 153 ausdrücklich zu erklären sich veranlasst sieht, dass sie zweckmässig und sogar nothwendig seien, und an anderen Stellen (vergl. S. 92), dass sie, als handele es sich um Entriren eines kaufmännischen Geschäfts, von Vortheil seien, haben nach ihm den Zweck: „eine gewisse (? H. K.) Vorstellung zu geben von der chemischen Natur einer Verbindung, also namentlich von ihren Metamorphosen und von den Beziehungen, in welchen sie zu anderen Körpern steht“ (Bd. I, S. 153). — Sie sind nach ihm Umsetzungsformeln (Bd. I, S. 92).

Um einigermaassen zu verstehen, wie Kekulé seine Constitutionsformeln und seine rationellen Formeln unterschieden wissen will, scheint die wörtliche Wiedergabe einiger darauf bezüglichen Stellen zweckdienlich.

Er sagt Bd. I, S. 153: „... es ist nun einleuchtend, „dass für die meisten Substanzen verschiedene rationelle „Formeln möglich sind, und dass sogar in vielen Fällen „eine rationelle Formel nicht alle Metamorphosen gleich„zeitig andeuten kann (z. B. bei Blausäure etc.). Daher „kommt es denn, dass ein und dieselbe Substanz von ver„schiedenen Chemikern durch verschiedene rationelle For„meln ausgedrückt wird.“

Ferner Bd. I, S. 156 und 157: „Im Allgemeinen wird „die am weitesten auflösende rationelle Formel immer die „Natur einer Verbindung am vollständigsten ausdrücken, in „dieser Hinsicht also den anderen vorzuziehen sein. Dies

„schliesst jedoch keineswegs aus, dass man nebenbei, und „sogar gewöhnlich, andere rationelle Formeln gebraucht, die „zur Darstellung gewisser Metamorphosen oder zur Hervor„hebung gewisser Analogieen hinreichend sind. Für den ge„wöhnlichen Gebrauch wird man die rationelle Formel aus„wählen, welche die am häufigsten vorkommenden und am „meisten Analogieen darbietenden Metamorphosen aus„drückt.“ (Folgen Beispiele.) Dann weiter:

„Welche der verschiedenen rationellen Formeln man „für bestimmte Fälle gerade gebrauchen will, ist wesentlich „eine Frage der Zweckmässigkeit. Die Berechtigung zur „Annahme verschiedener rationeller Formeln für dieselbe „Substanz kann nach den seither gegebenen Betrachtungen „nicht bezweifelt werden.[1]) Dabei muss man natürlich im „Auge behalten, dass die *rationellen Formeln* nur Um„setzungsformeln, aber keine Constitutionsformeln „sind, dass sie nichts anderes sind, als Ausdrücke für die „Metamorphosen der Körper, und Vergleiche der verschie„denen Substanzen untereinander; dass sie aber in keiner „Weise die Constitution, d. h. die Lagerung der Atome in „der bestehenden Verbindung ausdrücken sollen.“

„Dies verdient ganz besonders hervorgehoben zu werden, „weil merkwürdiger Weise manche Chemiker noch jetzt der „Ansicht sind, man könne aus dem Studium der chemischen „Metamorphosen die Constitution der Verbindungen mit „Sicherheit herleiten, und man könne diese, **also die Lage„rung der Atome**, in der chemischen Formel ausdrücken.“ Das Merkwürdige hierbei ist nicht, dass, wie Kekulé

[1]) Für Kekulé scheinen die rationellen chemischen Formeln ohngefähr dieselbe Bedeutung zu haben, wie für den Comödianten die Kleider, welche er, je nach seinen Rollen, wechselt. Was Kekulé oben von der Zweckmässigkeit der rationellen Formeln sagt, gilt ebenso von der Garderobe des Schauspielers; auch auf diesen passen die Worte: „welche der verschiedenen Kleider der Schauspieler für bestimmte „Fälle (Rollen) gerade gebrauchen will, ist wesentlich eine Frage der „Zweckmässigkeit. Die Berechtigung zur Annahme (zum Anziehen) „verschiedener Costüme für dieselbe Rolle kann ... nicht bezweifelt „werden“ etc. etc.

sagt, manche Chemiker noch jetzt der Ansicht sind (ich bin es heute noch), man könne aus dem Studium der chemischen Metamorphosen (ich füge hinzu „und der Bildungsweisen") chemischer Verbindungen die Constitution derselben (nicht, wie Kekulé sagt, mit Sicherheit, sondern mit einiger Wahrscheinlichkeit) herleiten, sondern die Dreistigkeit, womit er den Sachverhalt entstellt und verkehrt darstellt. Derselbe konnte vor mehr als zwanzig Jahren, wo er jene Sätze niederschrieb, unmöglich vergessen haben, dass Berzelius, Liebig, Wöhler und die aus deren Schule hervorgegangenen Chemiker, welche sich eine nüchterne Anschauung von chemischen Vorgängen bewahrt hatten, unter Constitution das verstanden und verstanden wissen wollten, was das Wort wirklich bedeutet, nämlich: Verfassung, deren Erforschung auf die Ermittelung der näheren Bestandtheile der betreffenden Verbindungen und der Function, welche sie darin haben, gerichtet ist.

Kekulé, welchem diese Auffassung zu nüchtern erschien, zu wenig genial war, holte aus der Rumpelkammer der alten Naturphilosophie längst abgethane, ihm geistreich scheinende Ideen über Lagerung der Atome hervor, er verkündete, er verstehe die räumliche Lagerung der Atome in den chemischen Verbindungen zu erkennen, und nannte die Lagerung der Atome: Constitution.

Nicht genug, dass er es wagte, damit den Begriff: „chemische Constitution" zu corrumpiren, er war auch so anmaassend, von den anderen Chemikern zu verlangen, dass sie, wie er, unter Constitution nunmehr gleichfalls die Lagerung der Atome verstehen und sich mit ihm einbilden sollten, es sei möglich, wovon jeder Verständige die Unmöglichkeit einsieht, in die Lagerung der Atome im Molekül Einsicht zu bekommen.

In einem „Betrachtungen über weiter-auflösende rationelle Formeln" überschriebenen Kapitel spricht sich Kekulé Bd. II, S. 246 über das Verhältniss seiner graphischen und seiner geschriebenen Formeln so aus:

„Es ist in früheren Abschnitten mehrfach gezeigt wor„den, dass die Vorstellung, welche sich die Theorie der

„Atomigkeit der Elemente[1]) über die Verbindungsweise der „das Molekül zusammensetzenden Atome macht[2]), am voll„ständigsten und klarsten durch die graphisch dargestellten „Formeln ausgedrückt wird, die in diesem Lehrbuch mehr„fach benutzt worden sind. Es ist einleuchtend, dass für „eine genauer untersuchte Substanz, für welche man sich „mit einiger Sicherheit eine Vorstellung über die Verbin„dungsweise der Atome bilden kann, nur eine derartige For„mel möglich ist; aber es ist ebenso einleuchtend, dass man „eine solche graphische Formel in verschiedener Weise durch „geschriebene Formeln ausdrücken kann; wobei natürlich „nicht von den äusserlichen Verschiedenheiten die Rede sein „kann, die dadurch entstehen, dass manche Chemiker über „einander schreiben, was andere neben einander setzen, wo„durch Formeln erhalten werden, die der Form nach ver„schieden sind, die aber trotz dieser scheinbaren Verschie„denheit dieselben Ideen aussprechen."

„Eine wirkliche Verschiedenheit der geschriebenen For„meln, selbst wenn sie dieselbe Gruppirung der Atome an„nehmen (sic! H. K.) (wenn sie also durch dieselbe graphische „Formel ausgedrückt werden können), kann dadurch ent„stehen, dass man entweder alle durch die graphische For„mel ausgedrückten Ansichten in der geschriebenen Formel „andeuten will, oder dass man sich damit begnügt einen „Theil derselben durch die geschriebene Formel darzustel„len. Da man im letzteren Falle nur die Gruppirung ge„wisser Atome ausdrücken will, während man die Verbin-

[1]) Ueberall spukt in Kekulé's Schriften theoretisch-chemischen Inhalts die mysteriöse, angeblich von ihm aufgestellte Theorie der Atomigkeit der Elemente, vergl. Bd. 23, S. 509, über welche er bis jetzt immer noch nichts veröffentlicht hat. Kekulé wird das nun auch wohl unterlassen, nachdem ich seinem Gedächtnisse zu Hülfe gekommen bin und ihm nachgewiesen habe, dass nicht er die sogen. Theorie der Atomigkeit der Elemente (darunter versteht er doch wohl nichts anderes, als die Lehre von der Sättigungscapacität der Elemente und ihrer ungesättigten Verbindungen) aufgestellt hat, sondern dass wir dieselbe Frankland verdanken.

[2]) Kekulé lässt hier, wie auch an vielen anderen Stellen, eine Theorie sich Vorstellungen machen, legt ihr also Persönlichkeit bei.

„dungsweise anderer vernachlässigt, so sind natürlich hier „wieder verschiedene Arten (sic! H. K.) von Formeln mög„lich, von welchen die einen in den Vordergrund stellen, was „die anderen weniger berücksichtigen, und umgekehrt."

Diese Auslassung über graphische und geschriebene Formeln bedarf, abgesehen von der stilistischen Behandlung, um begriffen zu werden, eines Commentars in verständlicher Sprache; es bedarf aber keines Commentars, um zu verstehen, dass Kekulé von der Bedeutung verständig geschriebener Formeln gar keine Vorstellung hat.

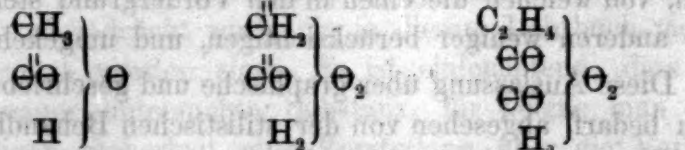
Für denjenigen, welcher die Geschichte von der Entwickelung der theoretischen Chemie studirt, ist es wichtig, nicht nur die Verwirrung kennen zu lernen, welche Kekulé auf diesem Gebiete angerichtet hat, sondern auch von seiner Geschicklichkeit Kenntniss zu nehmen, Thatsachen zu entstellen oder in ein falsches Licht zu stellen.

Ueber die Zusammensetzung oder vielmehr über die Formeln der Essigsäure, Glycolsäure und Bernsteinsäure spricht sich Kekulé in seinem Lehrbuche Bd. II, S. 247 aus wie folgt:

„Da, der Natur der Sache nach, in all den Fällen, in „welchen die von der typischen Formel als Radical ange„nommene Atomgruppe Sauerstoff enthält (in welchen also „vollständig an Kohlenstoff gebundener Sauerstoff vorhanden „ist) bei manchen Zersetzungen die Gruppe ΘΘ als Kohlen„säure oder in Form einer anderen Carbonylverbindung aus„tritt, so kann man häufig[1]) diese Gruppe als selbständiges „Radical in den betreffenden Verbindungen annehmen. Man „löst also ein aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff „bestehendes Radical in der Weise auf, dass man neben „einem aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radical „(Kohlenwasserstoffradical) noch so oft das Radical der Koh-

[1]) Man beachte die Abstufung: in allen Fällen, bei manchen Zersetzungen, häufig! — Man beachte auch das stilistische Gewand, in welches der Satz gekleidet ist.

„lensäure (ΘΘ) annimmt, als Sauerstoffatome im ganzen Ra-„dical enthalten sind, ... beispielsweise:



Essigsäure Glycolsäure Bernsteinsäure

Dass Kekulé zu dieser trivialen, mechanischen Handhabung seiner Recepte für Auflösung sauerstoffhaltiger organischer Radicale den Gedanken von mir entlehnt hat, der ich zuerst die Essigsäure als Methylcarbonsäure, die Bernsteinsäure als Aethylendicarbonsäure, und die Glycolsäure als Oxyessigsäure aufgefasst, und diese Zusammensetzungsweise der beiden ersteren durch (in meinem Sinne) rationelle Formeln[1]) in wenig anderer Form lange vorher ausgedrückt habe, bleibt verschwiegen. Er sagt statt dessen, weiter fortfahrend, mit Verdrehung des Thatbestandes:

„Es mag hier erwähnt werden, dass solche Formeln von „Limpricht für die Essigsäure und die mit ihr homologen „Säuren vorzugsweise gebraucht worden sind (während für „die Bernsteinsäure und ihre Homologen statt 2ΘΘ die Gruppe „$\Theta_2\Theta_2$ (Oxalyl) als Radical angenommen wird. Man über-„zeugt sich leicht, dass auch die rationellen Formeln Kolbe's, „neben anderen Ansichten ... denselben Gedanken ein-„schliessen."

Wer, ohne den Thatbestand zu kennen, Vorstehendes liest, muss die Meinung gewinnen, es seien Limpricht's Ansichten über die Zusammensetzungsweise der Essigsäure und Bernsteinsäure, denen ich mich angeschlossen habe, während es im Gegentheil meine Ansichten und Formeln, letztere nur wenig geändert, waren, die Limpricht damals von mir entlehnte.

---

[1]) Die Verantwortlichkeit für obige Formel der Glycolsäure und der ihr zu Grunde liegenden Auffassung überlasse ich Kekulé, welcher damals (1863) noch nicht begriffen hatte, dass die Glycolsäure hydroxylirte Essigsäure ist.

Kekulé sagt in jenem Satze zugleich auch, es würde (er schrieb das im Jahre 1863) für die Bernsteinsäure das Oxalyl $\Theta_2\Theta_2$ als Radical angenommen; er hat aber unterlassen, anzugeben, welche Chemiker er dabei im Auge hatte, auch verschwiegen, dass ich fünf Jahre zuvor schon die Bernsteinsäure als Aethylendicarbonsäure beschrieben hatte; er versäumt aber nicht, mir einen Irrthum vorzuhalten, nämlich den, dass ich das Atomgewicht des Sauerstoffs halb so gross nahm, als wir es gegenwärtig thun. Er spricht sich darüber S. 248 aus, wie folgt:

„Man überzeugt sich leicht, dass die von Kolbe in „letzter Zeit gebrauchten Formeln, neben der oben erwähnten „Trennung des Radicals $\Theta\Theta$, auch noch diese Schreibweise „für den nicht durch Metalle vertretbaren Wasserstoff der „mehratomigen Säuren benutzen; während sie den typischen „Wasserstoff der Alkohole selbst in derselben Weise schrei„ben, wie den durch Metalle vertretbaren Wasserstoff der „Säuren."

Abgesehen von der ungeheuerlichen formalen Behandlung dieses Satzes — die Formeln benutzen eine Schreibweise! sie schreiben den Wasserstoff ...! — muss ich auch den sachlichen Inhalt desselben beanstanden.

Kekulé behauptet, ich habe die Formel $\left.\begin{matrix}\Theta\overset{\text{II}}{\Theta}.\overset{\text{II}}{\Theta}H_2.H\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ für die Glycolsäure, die Formel: $\left.\begin{matrix}(\Theta\overset{\text{II}}{\Theta})_2.\Theta_2\overset{\text{III}}{H}_3.H\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$ für die Aepfelsäure etc. gebraucht. Das ist einfach nicht wahr. Ich habe nie das Vorhandensein des zweiwerthigen Radicals: ΘH_2 in der Glycolsäure, nie das des dreiwerthigen Radicals: $\Theta_2 H_3$ in der Aepfelsäure, noch das des vierwerthigen Radicals: $\Theta_2 H_2$ in der Weinsäure zugestanden, und nie solche typische Formeln benutzt. Kekulé fährt fort:

„Die Formeln von Kolbe enthalten aber ausserdem, „wenigstens in der von Kolbe selbst gebrauchten Form, „auch den irrigen Gedanken, dass das Atom des Sauerstoffs „nur halb so gross sei, als es von den übrigen Chemikern

„angenommen wird; sie schreiben (die Formeln schreiben, sic! H. K.) O = 8 statt Θ = 16. Diese irrige Annahme „der Atomgrösse des Sauerstoffs veranlasst wesentlich die „Verschiedenheit des äusseren Ansehens dieser Formeln."

... „Durch diese irrige Annahme der Atomgrösse wird „es weiter möglich, viele Substanzen von dem Typus Koh„lensäure abzuleiten."

Nachdem er, im hierauf folgenden Satze, von den in seinem Lehrbuche entwickelten **Ansichten** spricht, welche den Kohlenstoff als vierwerthiges Element **ansehen**, wird mir noch ein viertes Mal, auf dem Raume einer halben Druckseite, das Irrige meiner Ansicht über die Atomgrösse des Sauerstoffs vorgehalten.

Hierzu sei Folgendes bemerkt: Kekulé hat durchaus Recht, wenn er diese Ansicht als irrig bezeichnet; aber dieselbe wurde lange Zeit von allen Chemikern getheilt, und Kekulé selbst hat bis zum Jahre 1857 eben diese Ansicht gehabt, welche er mir 1863 in seinem Lehrbuche als eine irrige vorhält. Dieser Vorhalt nimmt sich in seinem Munde doppelt sonderbar aus, weil er damals und weiter bis zum Jahre 1867 auch nicht eigentlich dem einfachen Sauerstoffatome, sondern dem Doppelatome Sauerstoff das Atomgewicht 16 uzerkannte. Bis zu letzterem Zeitpunkte behielt er das durchstrichene Θ als Symbol für das Doppelatom Sauerstoff ebenso bei, wie er bis ebendahin in allen seinen Schriften das Zeichen Θ für das Doppelatom Kohlenstoff mit dem Atomgewicht = 12 gebrauchte. — Erst nach dem Jahre 1867 erkannte er dem einfachen Atom Sauerstoff = O das Atomgewicht 16 zu, welcher Ansicht ich, dem Gewichte der Thatsachen nachgebend, drei Jahre später (1870) mich anschloss.

Und welche Nachtheile hat meine irrige Ansicht von dem Atomgewicht des Sauerstoffs der Wissenschaft gebracht? Kekulé weiss deren nur zwei zu nennen, nämlich den, dass dieselbe die Verschiedenheit des äusseren Ansehens meiner und seiner Formeln veranlasst, und dass es durch diese

irrige Annahme möglich wurde, viele Substanzen von dem Typus Kohlensäure abzuleiten.

Wenn das äussere Ansehen meiner Formeln Kekulé's Auge beleidigt, so erwächst daraus doch kein Nachtheil für die Wissenschaft!

Was den zweiten angeblichen Nachtheil betrifft, welchen Kekulé betont, so bemerke ich dazu, dass, wenn mir damals schon klar gewesen wäre, dass der Sauerstoff in seinen Verbindungen, also auch in der Kohlensäure, als zweiwerthiges Element fungirt mit dem Atomgewicht 16, ich die genetischen Beziehungen der Kohlensäure zu den fetten Säuren und dann weiter zu den Aldehyden und Alkoholen, wahrscheinlich viel später, als geschehen ist, erkannt haben würde. Die Vorstellung, dass die Kohlensäure aus einem Doppelatom Kohlenstoff und vier einwerthigen Sauerstoffatomen bestehe, hat mir jene Erkenntniss ausserordentlich erleichtert und hat der Wissenschaft entschieden Gewinn gebracht.

Erst eine geraume Zeit später überzeugte ich mich, dass die Ableitung der einbasischen und mehrbasischen organischen Säuren nebst den Aldehyden, Acetonen und Alkoholen von der Kohlensäure sehr wohl auch mit der Annahme verträglich ist, dass der Sauerstoff mit dem Atomgewicht = 16 darin als zweiwerthiges Element fungirt, aber ich entschloss mich, erst dann (im Jahre 1870), dieser Ansicht unbedingt beizutreten, als die Wucht der Thatsachen mich dazu nöthigte, als ich erkannte, dass eine Reihe von Beobachtungen, namentlich die Erfahrung, dass der Sauerstoff in der Mehrzahl seiner Verbindungen als Copula fungirt, nicht verträglich, nicht in Einklang zu bringen ist mit der Vorstellung, er sei gleich dem Wasserstoff ein einwerthiges Element. Ausschlaggebend für Aenderung meiner Ansicht von dem Atomgewicht des Sauerstoffs war für mich damals besonders die Erkenntniss, dass die Dibasicität der Diglycolsäure und ihre Beziehungen zu verwandten Verbindungen, insbesondere zur Essigsäure und Glycolsäure, nur mit der Annahme zu erklären sind, dass zwei Atome Wasserstoff in zwei Atomen (Radicalen) Methyl durch Sauerstoff substituirt

sind, und dass das Produkt $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O$ ein zweiwerthiges Radical ist.

Ich bin hier in der Darlegung des Thatbestandes etwas ausführlich, um die von Kekulé darüber verbreiteten falschen Angaben zu corrigiren und den historischen Zusammenhang der Thatsachen in das rechte Licht zu stellen.

Wie schief, wie unbegreiflich Kekulé's Urtheile auf diesem Gebiete sind, geht besonders deutlich aus dem hervor, was er Lehrbuch II, S. 249 über die Consequenzen meiner Hypothese sagt, dass die Essigsäure als methylirte Ameisensäure zu betrachten sei. Er sagt:

„Wenn man die Essigsäure als methylhaltigen Abkömm-
„ling der Ameisensäure ansieht, so muss consequenter Weise
„(und es ist dies von manchen Chemikern[1]) geschehen) im
„Aethylalkohol ein methylhaltiges Methyl als Radical an-
„genommen werden. Dann kann aber die Propionsäure nicht
„als äthylirter Abkömmling der Ameisensäure angesehen
„werden; sie enthält ebenfalls methylirtes Methyl. Im Pro-
„pylalkohol muss dann ein Methyl, in welchem methylirtes
„Methyl enthalten ist, als Radical angenommen werden" etc.

Unter den organischen Radicalen ist Methyl dasjenige, welches dem Wasserstoff am nächsten steht. Wir können das Wasserstoffatom im Radical der Ameisensäure, dem Formyl durch Methyl ersetzen; es resultirt dann Essigsäure. Wir können in ähnlicher Weise ein Wasserstoffatom des Methyls selbst durch Methyl substituiren; damit gewinnen wir methylirtes Methyl, d. i. Aethyl. Wenn wir dieses, dem Methyl so ähnliche Aethyl in die Ameisensäure für 1 Atom Wasserstoff einschieben, so entsteht methylirte Methylameisensäure, d. i. Methylessigsäure, Propionsäure, und wenn wir im Methylalkohol ein Atom Wasserstoff des Methyls

---

[1]) Ich verstehe nicht, weshalb Kekulé nicht mit deutlichen Worten mich als diesen Sünder namhaft macht, der ich diese Ansicht zuerst ausgesprochen habe, und bis auf den heutigen Tag festhalte.

durch methylirtes Methyl, d. i. Aethyl ersetzen, so haben wir Propylalkohol.

Es giebt nichts Einfacheres, nichts leichter Verständliches, als diese Substitution; es ist wahrhaft unbegreiflich, dass das von Kekulé nicht verstanden wird, und wie er den, obiger Stelle unmittelbar folgenden Ausspruch thun kann: „Mit einem Worte, die zusammengesetzten Radicale verschwinden vollständig!“

Da Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie mit seinen zahlreichen falschen Angaben von Vielen, die nach ihm chemische Abhandlungen und Bücher schreiben, ohne Kritik als Quelle benutzt wird, so ist es begreiflich, dass jene Fehler und Entstellungen des Sachverhaltes auch in andere Schriften übergegangen sind, und sich wie die Sünde weiter forterben. Ich werde später Gelegenheit nehmen, einige solcher Schriften nach jener Seite hin kritisch zu beleuchten, und beschränke mich darauf, hier schliesslich noch eine Stelle aus Kekulé's Lehrbuch wiederzugeben, welche von dem geringen Grade der Gewissenhaftigkeit des Verfassers in seinen historischen Berichten über chemische Vorkommnisse zeugt. Im Bd. II, S. 250 findet sich folgende Stelle:

„In dieser Hinsicht bieten namentlich diejenigen For-
„meln Vortheile (sic! H. K.) dar, welche in organischen
„Säuren die Gruppe: ΘΘ als Radical annehmen (NB. For-
„meln, welche annehmen! H. K.). Viele dieser Vortheile sind
„in früheren Capiteln schon erörtert worden ...; hier mag
„nochmals speciell darauf hingewiesen werden, dass solche
„Formeln eine eigenthümliche und in manchen Reactionen
„thatsächlich begründete Analogie zwischen organischen Ab-
„kömmlingen der Schwefelsäure und einigen anderen orga-
„nischen Verbindungen besonders deutlich hervortreten lassen.
„Diese Analogie ergiebt sich hinlänglich aus folgenden Bei-
„spielen, die leicht vermehrt werden können:

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_3 . \Theta\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\Theta H_3 . S\Theta_2 \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Essigsäure Methylschweflige Säure.“

„Auf diese interessanten Beziehungen ist zuerst (1833) „von Mitscherlich gelegentlich der Benzoësäure und Ben„zinschwefelsäure aufmerksam gemacht. Die Ansicht (welche? H. K.) wurde später von Gerhardt und Chancel (Jahresber. „1852, S. 433) und in neuerer Zeit namentlich von Men„dius (Ann. Chem. Pharm. 103, 76. 1857) weiter ausgeführt."

Hierzu sei Folgendes bemerkt:

Um die Analogie zwischen organischen Abkömmlingen der Schwefelsäure und der Kohlensäure (Kekulé sagt nicht Kohlensäure, sondern: anderen organischen Verbindungen) deutlich hervortreten zu lassen, giebt er für die (von ihm „Methylschweflige Säure" genannte) Methylsulfonsäure und die Essigsäure zwei Formeln, welche die Ansicht ausdrücken, dass die eine das Schwefelsäureradical $S\Theta_2$ mit Methyl und mit ΘH verbunden, die andere in gleichem Sinne Methyl und ΘH mit dem Kohlensäureradical $\Theta\Theta$ vereinigt enthält.

Auf diese interessanten Beziehungen soll nach ihm zuerst Mitscherlich (im Jahre 1833) aufmerksam gemacht haben.

Das ist eine grobe Entstellung der Wahrheit. Mitscherlich hat von diesen Beziehungen der beiden Säuren und der sich in jenen Formeln ausdrückenden Ansicht von ihrer Zusammensetzungsweise im Jahre 1833 und auch später nicht die leiseste Ahnung gehabt. Wäre das der Fall gewesen, so hätte ich in meiner 12 Jahre nachher veröffentlichten Abhandlung, worin ich zuerst die Essigsäure und Methylsulfonsäure (damals Methylunterschwefelsäure genannt) und nicht blos diese, sondern auch die Trichloressigsäure und die damals von mir entdeckte Trichlormethylsulfonsäure bezüglich ihrer Zusammensetzungsweise mit einander verglich, Vieles, als bekannt, ungesagt lassen müssen, was den Chemikern damals ganz neu war.

Mitscherlich hatte die Benzoësäure und die 1834[1])

[1]) Nicht 1833, wie Kekulé angiebt, und wie Ladenburg ihm nachschreibt, sondern 1834 (Pogg. Ann. Bd. 31, S. 284 u. 631). Im Jahre 1833 (Pogg. Ann. Bd. 29, S. 231) war Mitscherlich die Benzinschwefelsäure noch gar nicht bekannt; erst 1834 hat derselbe sie darzustellen gelehrt und beschrieben.

von ihm entdeckte, damals Benzinschwefelsäure genannte Phenylsulfonsäure in Parallele gestellt. Es war ihm aufgefallen, dass seine Benzinschwefelsäure, welche er durch directe Vereinigung von Benzin und Schwefelsäure dargestellt hatte, so zusammengesetzt war, dass man sie als Verbindung von Benzin und Schwefelsäure ansehen konnte, und dass die Benzoësäure, welche beim Erhitzen mit Kalkhydrat in Benzin und Kohlensäure zerfällt, diesem Verhalten und ihrer Zusammensetzung nach als Benzinkohlensäure betrachtet werden könne.[1])

Es ist Mitscherlich indess nicht entgangen, dass die Silbersalze wie auch die anderen Salze der Benzinschwefelsäure und Benzoësäure nicht genug Wasserstoff enthalten, um neben Schwefelsäure resp. Kohlensäure fertiges Benzin darin vorhanden anzunehmen. Er gab es auf, jenen Beziehungen weiter nachzugehen.

Die von Mitscherlich gebrauchten Worte: Benzinschwefelsäure und Benzinkohlensäure scheinen Kekulé genügt zu haben, um Mitscherlich das Verdienst zuzuerkennen, die Beziehungen der organischen Carbonsäuren und Sulfonsäuren zuerst erkannt zu haben.[2])

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. **29**, S. 231, Bd. **31**, S. 283 u. 634. — L. A. Bd. **9**, S. 39.

[2]) Noch viel weiter geht Ladenburg, welcher in seiner Entwickelungsgeschichte der Chemie S. 237, ohne die Mitscherlich'schen Abhandlungen gelesen zu haben, und das, was er an obiger Stelle in Kekulé's Lehrbuch gefunden hat, einfach copirend, sogar an Unrichtigkeit noch überbietend, sagt: „Kolbe versuchte 1844 die geistreiche Idee Mitscherlich's, wonach die Sulfoderivate den gewöhnlichen Säuren analog die ersteren als Schwefelsäure-, die letzteren als Kohlensäureverbindungen aufgefasst wurden, mit den Berzelius'schen Anschauungen zu vereinigen," und citirt als Beleg für diese Behauptung meine in den Annalen der Chemie Bd. **54**, S. 145 ff. veröffentlichte Abhandlung: Beiträge zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen.

Hätte Mitscherlich oder hätte ein anderer Chemiker vor dem Jahre 1845, wo ich jene Abhandlung veröffentlichte, auch nur entfernt die Idee gehabt und sich darüber geäussert, dass die Säuren, welche wir jetzt Sulfonsäuren und Carbonsäuren nennen, Derivate, wie Ladenburg sagt, von Schwefelsäure und Kohlensäure seien, so würde ich in meiner von Ladenburg citirten Abhandlung, zuverlässig davon

Dieses Verdienst, wenn man es so nennen mag, glaube ich für mich in Anspruch nehmen zu dürfen, und verweise in dieser Beziehung auf folgende einschlägige Aufsätze: L. A. 54, 145 ff. (1845). — L. A. 76, 1 ff. (1850). — L. A. 101, 257 (1857). — Mein Lehrbuch der org. Chemie Bd. I, S. 745 ff. (1858).

Dass meine Vorstellungen über die chemische Constitution der organischen Carbonsäuren und Sulfonsäuren nicht schon im Jahre 1845, wo ich dieselben zum ersten Male darlegte, den Grad von Ausbildung hatten, welchen sie durch mehr als dreissig Jahre langes Durcharbeiten nach und nach gewonnen haben, ist naturgemäss. Die Herren Gerhardt und Chancel, so wie Mendius, denen Kekulé nachsagt, dass sie Mitscherlich's Ansicht weiter ausführten, haben in Wirklichkeit meine Ansichten über den in Rede stehenden Gegenstand ausgeführt, und nur wenig vervollständigt, aber ebenso wie Kekulé verschwiegen, dass sie auf meinen Schultern standen.

Notiz genommen, auf dieselbe hingewiesen haben. Mir war damals nicht nur die Abhandlung von Mitscherlich, auf welche Ladenburg als seine Quelle hinweist, sondern auch die spätere (Pogg. Ann. 31, 283 ff.), welche Ladenburg nicht citirt, sehr wohl bekannt, aber ich habe in beiden Nichts gefunden, was mich hätte veranlassen können, sie in meiner Veröffentlichung zu citiren.

Mitscherlich ist nie die Idee gekommen, und er konnte dieselbe damals nicht haben, die Sulfonsäuren und Carbonsäuren seien Derivate der Schwefelsäure und Kohlensäure, er wies nur darauf hin, dass man seine Benzinschwefelsäure und die Benzoësäure als Verbindungen von Schwefelsäure resp. Kohlensäure mit Benzin ansehen könne, dass jedoch die Zusammensetzung der Salze beider Säuren mit solcher Vorstellung nicht in Einklang zu bringen sei.

Hätte Ladenburg Mitscherlich's Abhandlung, welche er citirt, wirklich gelesen, so würde er gefunden haben, dass darin von Sulfoderivaten, von der Benzinschwefelsäure überhaupt Nichts steht, weil Mitscherlich diese erst später entdeckte; dann würde er gleich auch eingesehen haben, dass es mit der „geistreichen Idee", welche er Mitscherlich unbesehen zuerkennt, Nichts ist. — Ladenburg hat es sich bequemer gemacht; er hat als Quelle blos Kekulé's Lehrbuch benutzt, und hat Kekulé's Entstellung des Sachverhaltes, aus eigener Phantasie schöpfend und hinzuthuend, noch überboten. — So macht man Entwickelungsgeschichte der Chemie!

Als man vor 20 Jahren mehr und mehr zu der Einsicht kam, dass die sog. Typentheorie durchaus unproductiv blieb, und die einfachsten chemischen Vorgänge nicht zu erklären vermochte, war Kekulé der erste, welcher dieselbe aufgab, wennschon er sie in seinem Lehrbuche noch eine Zeitlang aufrecht zu halten schien. Er schlug einen neuen Weg ein und erachtete es als Aufgabe der Chemie, an der Hand und auf Grund der Lehre von der Sättigungscapacität der Elemente die Lagerung der Atome im Molekül zu erforschen. Es zeugt von starker Phantasie und arger Selbsttäuschung, zu meinen, man könne die räumliche Lagerung der Atome in den Verbindungen erkennen und dieselbe durch Malen von Zeichen auf dem Papiere zur Anschauung bringen; Kekulé erklärt es sogar für leicht (Lehrbuch II, S. 514 Note), solche Vorstellungen durch Modelle und perspectivisch gezeichnete Formeln (heisst wohl „Figuren“) symbolisch darzustellen.

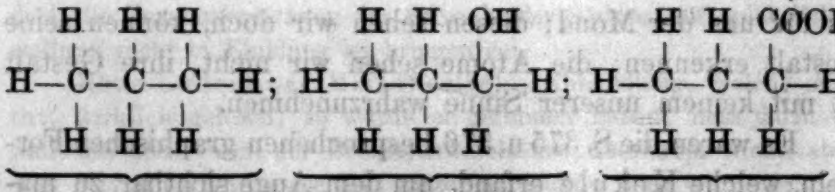
Der nüchterne, verständige Naturforscher wird ihm sagen, dass das, was er, und mit ihm die Mehrzahl moderner Chemiker anstreben, Hirngespinste sind, dass wir nie dahin gelangen werden, eine Vorstellung von der Lagerung der Atome im Molekül zu gewinnen, und dass der Chemiker sich ein bescheideneres Ziel setzen solle: die Erforschung der chemischen Constitution der Verbindungen im Sinne von Berzelius. —

Das Ziel, welchem Kekulé nachstrebt, und welches er für erreichbar hält, ist in Wirklichkeit noch unerreichbarer, als für uns der Mond; diesen sehen wir doch, können seine Gestalt erkennen; die Atome sehen wir nicht, ihre Gestalt ist mit keinem unserer Sinne wahrzunehmen.

Es waren die S. 375 u. 376 besprochenen graphischen Formeln, welche Kekulé erfand, um dem Auge sichtbar zu machen, wie er sich denkt, dass der vierwerthige Kohlenstoff, der dreiwerthige Stickstoff, der zweiwerthige Schwefel- und Sauerstoff und die einwerthigen Elemente: Wasserstoff, Chlor etc., wenn sie alle zusammen, oder wenn nur einzelne derselben im Moleküle einer Verbindung vorkommen, sich gegen ein-

ander so absättigen, dass keine Valenz unbefriedigt bleibt und welche ihn zu der Meinung verleiteten, man könne auf diese Weise bildlich darstellen, wie die sich absättigenden Atome gegen einander gelagert seien.

Das führte ihn weiter zu der Annahme von Kohlenstoffskeletten in den organischen Verbindungen, welche mehr als ein Atom Kohlenstoff enthalten. In solchen Kohlenstoffskeletten soll man sich die Glieder derselben, das sind die, zunächst durch je eine ihrer Affinitäten mit einander verbundenen Kohlenstoffatome, wohl ähnlich verkettet denken, wie am präparirten Skelett die Wirbel der Wirbelsäule durch Draht verbunden sind. Und wie an die Wirbelsäule des Menschen seitlich sich Arme und Beine ansetzen, so fügen sich auch an Kekulé's Kohlenstoffskelett, wegen der kettenartig gedachten Verbindung seiner Glieder auch Kohlenstoffkette genannt, andere chemische Gebilde, und zwar so viele davon, dass alle noch freien Affinitäten der Glieder der Kohlenstoffkette abgesättigt sind. Das Kohlenstoffskelett oder, was gleichbedeutend ist, die Kohlenstoffkette hat, was die frei ausschweifenden Striche anzeigen, noch acht freie Affinitäten. Werden dieselben durch acht Atome Wasserstoff abgesättigt, so resultirt der Propylwasserstoff, durch Absättigen der acht Affinitäten mit sieben Atomen Wasserstoff und einem Atom Hydroxyl resp. einem Atom Carboxyl entstehen Propylalkohol resp. Propylcarbonsäure, d. i. Buttersäure:



Propylwasserstoff Propylalkohol Buttersäure.

Das in jenen Verbindungen vorhanden gedachte Kohlenstoffskelett: C—C—C heisst die „Hauptkette", die sich anlagernden (Wasserstoffatome vertretenden) zusammengesetzten Radicale, wie COOH, CH_3, C_2H_5 etc. sind die

„Seitenketten“. Die Kohlenstoffatome der Hauptketten unterscheidet man, je nachdem sie auf dem Papiere an den Enden oder in der Mitte des Skeletts stehen, durch die Bezeichnung: „endständige“ und „mittelständige“.

Ich frage, kann man sich eine gröber sinnliche, eine trivialere Vorstellung von der Zusammensetzungsweise der Kohlenstoffverbindungen machen?

Wenn ich nicht irre, so wird angenommen, dass alle organischen Verbindungen, welche mehr als ein Atom Kohlenstoff enthalten, solche Kohlenstoffskelette besitzen. Wohin thun wir dann aber die Kakodylverbindungen, das Trimethylamin, das Trimethylsulfinjodid und andere organische Stoffe.

Kekulé hat bei Ausbildung dieser chimärischen Vorstellungen von der Lagerung der Atome, von der angeblichen Structur der Verbindungen, der Phantasie noch weiteren, freien Lauf gelassen. Er unterscheidet zwei Arten von Hauptketten, offene und geschlossene. Jene sind in den sog. fetten, diese in den aromatischen Verbindungen vorhanden. Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols werden zu einem Ring verbunden, ringförmig verkettet, gedacht, und zwar so, dass jedes derselben nach der einen Seite hin an das eine benachbarte Kohlenstoffatom durch eine Affinität, nach der anderen Seite hin an das andere Nachbarkohlenstoffatom durch zwei Affinitäten gekettet ist.

Wird für jedes der sechs Kohlenstoffatome dann noch die eine freie Valenz durch Vereinigung mit Wasserstoff befriedigt, so steht das Benzol im fertigen Bau da.

Die sechs Kohlenstoffatome dieses Benzols bilden die Hauptkette, welche sich in allen aromatischen Verbindungen wiederfindet, und an die sich, eben so wie an die offenen Hauptketten, statt der Wasserstoffatome auch verschiedenartige Seitenketten anlagern können.

Welchen Begriff soll man mit dem Worte „Seitenkette“ verbinden? — Eine Kette in Function hat doch den Zweck, zwei Gegenstände mit einander zu verbinden, an einander zu befestigen; Kekulé's Seitenketten hängen nur mit einem

Ende an einem Individuum fest, das andere Ende ist ausser Function, schlampert an der Seite der Individuen, an welche sie einseitig gebunden sind, unthätig herab.

Es giebt keinen unpassenderen Vergleich, als den des Anhängsels an dem Benzolring mit einer Kette. — Man sollte nun meinen, die Seitenketten hätten, der Hauptkette gegenüber und als Anhängsel derselben, untergeordnete Bedeutung, sie seien nebensächliche Dinge. Aber weit gefehlt!

Kekulé sagt S. 1 der im vorigen Jahre erschienenen ersten Lieferung des zweiten Bandes seiner Chemie der Benzolderivate wörtlich:

„die Zusammensetzung der kohlenstoffhaltigen „Seitenketten bedingt also den wesentlichen „Charakter (wesentlich den Charakter! H. K.) der einzelnen Substanzen; der Benzolrest[1]) hat in der „Regel nur untergeordneten Einfluss: er erscheint gewisser Maassen als Anhängsel."

Also die Hauptkette ist Nebensache, blos Anhängsel das Anhängsel, die Nebenkette, ist Hauptsache!

Wo Kekulé in seinem Urtheile allein die Erfahrung zu Worte kommen lässt, trifft er, wie hier, oftmals das Richtige; wo er aber — und das ist bei ihm die Regel — seine Dogmen in den Vordergrund stellt und aus diesen die Consequenzen zieht, kommt er auf Abwege. Das zeigt sich besonders deutlich auch in seinen Versuchen, die zahlreichen Isomerien der Abkömmlinge des Benzols zu erklären, welche zwei und mehr Wasserstoffatome desselben durch andere Elemente oder zusammengesetzte Radicale substituirt erhalten.

Nachdem es Kekulé gelungen war, durch Probiren auf dem Papiere mit dem Stifte, aus den sechs Kohlenstoffatomen des Benzolskeletts durch abwechselnd einfache und doppelte Bindung eine sechswerthige Atomgruppe, den sechswerthigen Benzolring, zu construiren, decretirte er, die damit verbundenen sechs Wasserstoffatome sollen gleichbedeutend, Kekulé sagt (Lehrbuch II, S. 514) gleichwerthig, sein.

[1]) Der Benzolkern wird hier gar zu einem Reste degradirt!

Um zu erklären, dass, wenn zwei dieser für gleichwerthig angenommenen Wasserstoffatome durch zwei Atome Chlor ersetzt werden, nicht zwei identische, sondern mehrere isomere Produkte entstehen, hat er seine Phantasie ein bis dahin in der Chemie ganz neues Dogma erfinden lassen, nämlich dies, dass die Stellung der, zwei Wasserstoffatome substituirenden Radicale, ihre grössere oder geringere Entfernung von einander an dem als Sechseck gezeichneten Benzolringe, die Isomerie bedinge. Kekulé nennt das Orts-Isomerie[1]) und unterscheidet die drei isomeren Produkte, welche entstehen können, wenn zwei Wasserstoffatome durch zwei andere Radicale (Seitenketten)[2]) substituirt werden, je nachdem sie eine, zwei oder drei Stationen am Benzolsechseck von einander entfernt liegen, als Ortho-, Meta- und Para-Verbindungen.

Um dem einen symbolischen Ausdruck zu geben, setzt Kekulé den Namen oder Formeln der betreffenden Verbindungen die Buchstaben *o*, *m* oder *p* vor.[3])

---

[1]) Wislicenus, Kekulé überbietend, unterscheidet noch: „Structurisomerie", „Kernisomerie", „geometrische Isomerie".

[2]) Kekulé spricht ausserdem noch von „verlängerten Seitenketten", „sauren Seitenketten", sodann von „endständigen und mittelständigen Kohlenstoffatomen".

[3]) Albrecht Rau wendet in einer seiner Arbeiten (dies. Journ. [2] **20**, 213) das bekannte Wort: „es ist unvorsichtig, mit Steinen zu werfen, wenn man in einem Glashause wohnt" an passender Stelle sehr passend auf Kekulé an. Auch mir hat Kekulé die Berechtigung gegeben, ihm denselben Vorhalt zu machen. Als Lautemann und ich im Jahre 1860 für die Isomerie der Benzoësäure und Salylsäure, sowie der Chlorbenzoësäure und Chlorsalylsäure, der Oxybenzoësäure und Salicylsäure eine Erklärung in der Annahme zu finden glaubten, dass jene Verbindungen je zwei isomere Radicale enthalten, nämlich je zwei isomere Phenyl-, Chlorphenyl- und Oxyphenyl-Radicale, wählten wir, um in den Formeln auszudrücken, welche der beiden isomeren Radicale: Benzyl oder Phenyl, Chlorbenzyl oder Chlorphenyl etc. in den betreffenden Verbindungen vorhanden wir uns dachten, die Buchstaben *b* und *p*, welche wir den Formeln vorstellten.

Es ist uns nie in den Sinn gekommen, und kein Wort von uns deutet darauf hin, dass wir damit einer Ansicht über die Lagerung der Atome haben Ausdruck geben wollen. Trotzdem sagt Kekulé

Es ist wiederholt behauptet worden, meine Ansichten über die Constitution der chemischen Verbindungen unterschieden sich, was die aus der fetten Reihe betrifft, im Wesentlichen gar nicht von denen der Structurchemiker, nur die Schreibweise der Formeln sei eine andere, und diese sei hauptsächlich dadurch verschieden, dass die Structurchemiker sich weiter auflösender Formeln bedienen und auf die Elemente selbst zurückgehen.

Jene Behauptung beweist, wie wenig man mich versteht, und meine Grundansichten von der Zusammensetzungsweise der chemischen Verbindungen kennen zu lernen sich Mühe gegeben hat.

Was das Zurückgehen auf die Elemente betrifft, dessen sich die Structurchemiker rühmen, so möchte ich daran erinnern, dass Hofmann und ich es waren, welche den Weg dazu

---

(L. A. Bd. 117, S. 164), der Unwahrheit seines Vorwurfs sich bewusst, übermüthig höhnend: „Hat doch selbst Kolbe, der es bis jetzt in der „wahren Erkenntniss der wirklichen Lagerung der Atome am wei„testen gebracht hat, in der Constitution dieser Körper keinen anderen „Unterschied auffinden können, als dass der eine neben den Elementen, „die sonst organische Verbindungen zusammensetzen, noch ein wei„ches *b*, der andere noch ein hartes *p* enthält." — Ich habe mich damals nicht entschliessen können, auf diese unwürdige Insinuation ein Wort zu erwiedern.

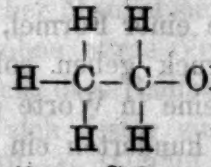
In dem citirten Bande dieses Journals äussert Rau S. 221 noch Folgendes: „Es ist sehr merkwürdig, dass man Kolbe so gern Verdienste zuschreibt, gegen die er sich selbst nachdrücklichst verwahrt etc."

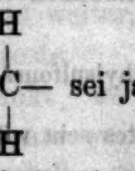
Meine an Bestimmtheit Nichts zu wünschen übrig lassenden Erklärungen, dass ich alle Versuche, über die räumliche Lagerung der Atome Aufschluss zu gewinnen, für vergeblich, für thöricht erachte, haben mir Nichts geholfen. Man will mich durchaus zum Mitschuldigen haben, und mich von dem wissenschaftlichen Standpunkte, den ich einnehme, mit Gewalt herabziehen. Neben Anderen hat auch Erlenmeyer den Versuch dazu gemacht, indem er mit bedauerlicher Unverfrorenheit in seiner Zeitschrift für Chemie Bd. 6, S. 22 Folgendes schreibt: „Was die Betrachtungsweisen von Kolbe betrifft, so sind sie gewiss nichts anderes, als Versuche, die räumliche Lagerung der Atome in einer Verbindung zu bestimmen, trotzdem dass Kolbe sagt, er halte solche Versuche von vornherein für vergeblich."

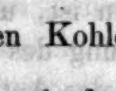
Wenn ich einmal einen chemischen Vormund nöthig haben sollte, so möchte ich bitten, Hrn. Erlenmeyer lieber nicht dazu einzusetzen.

vorzeichneten, Hofmann, indem er bewies, dass beispielsweise im Trimethylamin der Stickstoff nicht mit drei Atomen Kohlenstoff und neun Atomen Wasserstoff, sondern mit drei Atomen Methyl verbunden ist, und indem ich zuvor schon das Kakodyl als Verbindung des Arsens mit zwei Atomen Methyl beschrieb, sodann das Aethyl als methylirtes Methyl, das Propyl als äthylirtes Methyl, d. h. als methyl-methylirtes Methyl, ferner das entferntere Radical des Glycocolls als Amidomethyl, das der Glycolsäure als Oxymethyl definirte, und dem entsprechend die Verbindungen dieser Radicale auffasste.

Ich habe zuerst dargelegt, dass der Aethylalkohol Methylalkohol sei, dessen Methyl ein Atom Wasserstoff wieder durch Methyl vertreten enthält, und diesem Gedanken durch die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}COH$ den geeigneten symbolischen Ausdruck gegeben. Die Structurchemiker haben sich dieser Auffassung bemächtigt, aber ihr einen anderen Zuschnitt gegeben. Sie nehmen an, dass in dem Aethylalkohol die zwei angeblich gleichbedeutenden Kohlenstoffatome als Hauptkette, als Skelett, vorhanden seien, beide durch je eine Affinität an einander gefesselt, so dass jedes derselben noch drei Affinitäten frei hat. Sie sind befriedigt, zu wissen und durch Symbole auszudrücken, dass an dem einen der zwei Kohlenstoffatome drei Atome Wasserstoff hängen (das ist der beliebte Ausdruck), und dass an dem anderen Kohlenstoffatom zwei Atome Wasserstoff und ein Atom Hydroxyl sitzen, was folgende Formel versinnlichen soll:



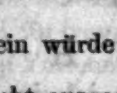
Man behauptet, dieses Schema drücke genau dasselbe aus, was in meiner Formel ausgesprochen liegt, die ungesättigte Gruppe  sei ja nichts anderes, als das Methyl, welches auch ich im Aethylalkohol supponire.

Es ist merkwürdig, dass man übersieht, oder nicht sehen will, wo der grosse Unterschied meiner Auffassung von der der Structurchemiker liegt. Nichts spricht dafür, aber sehr Vieles dagegen, dass im fingirten Kohlenstoffskelett  , welches die Structurchemiker in den Aethylverbindungen annehmen, die zwei Kohlenstoffatome gleichwerthig sind. Nehmen wir aus dem Aethylalkohol das eine Atom Kohlenstoff mit den drei Wasserstoffatomen, also Methyl, heraus, und bringen wir ein Atom Wasserstoff an deren Stelle, so haben wir in dem resultirenden Methylalkohol einen Körper, welcher trotz der Zerstörung jenes Skeletts noch ganz den Charakter des Alkohols besitzt. Ich meine, diese eine Thatsache wiegt schwer genug, um auch den im Vorurtheil Befangensten zu überzeugen, dass die zwei Kohlenstoffatome der Aethylverbindungen ganz verschiedene Bedeutung haben.[1])

Eine zweite wesentliche Verschiedenheit meiner Ansichten über die Aufgaben und Ziele unserer Wissenschaft von denen der modernen Structurchemiker ist die, dass mir die chemischen Formeln nebensächliche Dinge sind und nur dadurch Werth haben, dass sie kurz gefasste und präcise symbolische Ausdrücke von bestimmten chemischen Gedanken sind, weshalb ich jede Formel für werthlos und ihren Zweck verfehlend erachte, deren Sinn sich nicht mit Worten deutlich aussprechen lässt; wogegen den Structurchemikern die Formeln und das Formuliren die Hauptsache ist. Fragt man sie nach dem Sinne einer Formel, nach dem Gedanken, welchen dieselbe Ausdruck geben soll, so bekommt man statt präciser Antwort eine in Worte gefasste Beschreibung derselben, — hier statt hunderten ein Beispiel.

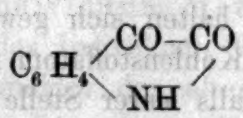
Wird Isatinsäure, d. i. Amidobenzoylcarbonsäure, aus ihren Salzen durch Säuren abzuscheiden versucht, so ent-

---

[1]) Ob Kekulé in der Methylsulfonsäure auch ein Skelett annimmt, welches dann ein gemischtes sein würde, nämlich  , darüber hat er sich meines Wissens nicht ausgesprochen.

steht ein Molekül Wasser und Isatin. Was ist nun Isatin? Ich antworte darauf, ich weiss es nicht, die Beziehungen desselben zur Isatinsäure und zum Indigblau, aus welchem jenes durch Oxydation hervorgeht, wie zu anderen verwandten Verbindungen sind noch viel zu wenig studirt, um mit den Ergebnissen der vorhandenen Untersuchungen eine Meinung über seine chemische Constitution zu begründen, um sagen zu können, welcher Körperclasse wir das Isatin zuzuzählen haben.

Die modernen Structurchemiker sind um eine Antwort nicht verlegen. Das Isatin ist ein inneres Anhydrid, lautet die Antwort, und seine Constitution wird durch die Structurformel:



ausgedrückt. Fragt man nun weiter, welchen Gedanken diese Formel ausdrückt, fragt man nach der Auflösung dieses chemischen Rebus, so bleibt der Structurchemiker die Antwort entweder schuldig oder er erwiedert, sie drückt aus, dass das Isatin das innere Anhydrid der Isatinsäure ist. — Man bittet um Brod und erhält einen Stein!

Dass man mehr und mehr sich entwöhnt hat, chemisch zu denken, und chemische Gedanken in Worte zu kleiden, und dass man jetzt nur noch in Formeln denkt, Formeln spricht, daran tragen Gerhardt und Kekulé die Schuld, und der von letzterem selbst zugestandene Mangel an exact wissenschaftlichen Principien, welcher Mangel sie dahin führte, im Uebermuthe des Negirens, ohne etwas Verständiges an die Stelle zu setzen, zu decretiren, dass Radicale nicht, wie man zuvor der Ansicht war, in sich fester zusammenhängende Atomgruppen (Kekulé's Worte S. 379), d. h. nicht Individuen seien, gleich den einfachen Radicalatomen der anorganischen Chemie, sondern nichts weiter, als bei einer Zersetzung gerade unangegriffene Reste.

Dies ist der Punkt, wo die Ansichten der modernen Structurchemiker sich am weitesten von den meinigen oder richtiger von den Vorstellungen über die Natur der zusam-

mengesetzten Radicale entfernen, welche zuerst Berzelius aussprach, und welche nach ihm Wöhler, Liebig und Bunsen durch ihre Untersuchungen bestätigten.

Entgegen der Doctrin der Structurchemie, betrachte ich die zusammengesetzten Radicale, und habe sie von Anfang an nie anders aufgefasst, als in sich fester zusammenhängende Atomgruppen, als Individuen gleicher Art wie die Elementaratome. Das Methyl ist, wie das Atom Wasserstoff, ein ungesättigtes einwerthiges Radical, einwerthig, wie wir annehmen, deshalb, weil von den vier Valenzen des Kohlenstoffs eine noch ungesättigt ist, **woraus jedoch nicht folgt**, dass — was freilich die Structurchemiker für selbstverständlich zu halten sich gewöhnt haben — es die eine leere Stelle am Kohlenstoffatom ist, an welche ein anderes Atom mit ebenfalls leerer Stelle sich anhakt oder anklebt, um in der Sprache von Kekulé und Baeyer zu reden.

Wir wissen nicht, wo sich am Wasserstoffatom das Häkchen befindet, womit es, wie Baeyer sich vorstellt (dies. Journ. [2] Bd. 18, S. 451), das Häkchen eines zweiten Wasserstoffatoms oder eines anderen Radicals ergreift und festhält, oder wo, um gleichfalls mit Baeyer zu reden, am Wasserstoffatom die leere Stelle sitzt, an welcher ein anderes Atom mit seiner leeren Stelle beim Aneinanderprallen kleben bleibt![1])

Nach der Meinung der modernen Structurchemiker versteht es sich, wie gesagt, von selbst, dass die vierte, leere Stelle am Kohlenstoffatom diejenige ist, an welche sich ein anderes Atom mit seiner ebenfalls leeren Stelle festlegt, und diese vorgefasste Meinung ist so festgewurzelt, dass von den

[1]) Diese Sprache eines der hervorragendsten Structurchemiker beweist noch besser als die üblichen Structurformeln, wie bis zur Trivialität geistlos die Anschauungen derer geworden sind, und wie sehr denselben der Boden exact wissenschaftlicher Forschung entrückt ist, welche sich von Gerhardt und Kekulé haben einreden lassen, man könne von der Lagerung der Atome im Molekül eine Vorstellung gewinnen, und man könne diese Lagerung durch Malen auf dem Papiere veranschaulichen.

heutigen modernen Chemikern kaum Einer sich davon wird wieder frei machen können.

Ich halte dieselbe für durch Nichts gerechtfertigt, und habe sie nie getheilt, schon darum nicht, weil wir über die Ursache der Valenz der elementaren Atome, darüber, weshalb der Wasserstoff einwerthig, der Sauerstoff zweiwerthig, der Kohlenstoff zwei- und vierwerthig ist, nicht das Mindeste wissen. Wenn Methyl in der Zusammensetzung der Ameisensäure oder in dem Methylalkohol — ich wähle die einfachsten Beispiele — an Stelle des Radicalwasserstoffs eintritt, so ist es nicht das Kohlenstoffatom desselben, welches sich an den Kohlenstoff der genannten Verbindungen anlagert, sondern es ist das Individuum Methyl, welches als solches, als Ganzes, das Individuum Wasserstoff substituirt.

Das ist die Grundidee der alten Radicaltheorie, und wird es bleiben, wenn die moderne Structurchemie längst in Vergessenheit gerathen ist.

Welchen Gewinn hat die moderne Structurchemie der Wissenschaft gebracht?

Zu keiner Zeit sind die Chemiker einschliesslich der grossen Zahl derer, welche sich für Chemiker halten, so überproductiv gewesen, als in den letzten 15 Jahren, seit Gründung der Structurchemie. Um durch wohl überlegte Versuche mit Anwendung exacter Untersuchungsmethoden, wie es in der classischen Periode der Chemie, von Berzelius, Liebig, Wöhler, Bunsen, Hofmann geschah, über die chemische Constitution der Verbindungen Aufschluss zu erhalten, bedurfte es reicher chemischer Erfahrung, reiflichen Nachdenkens und sorgfältigen Abwägens der Thatsachen gegen einander, mit einem Worte: wirklicher chemischer Bildung. Seit Kekulé decretirt hat, chemische Constitution sei nichts anderes, als: Lagerung der Atome, war chemische Bildung nicht mehr erforderlich. Ist doch, nachdem einmal die nöthigen Recepte zur Feststellung der Lagerung der Atome im Moleküle, zur Bestimmung der Kohlenstoffskelette und ihrer Seitenketten, der Ortho-, Meta- und Parastellung der Seitenketten am Benzolring etc. ge-

schrieben sind, und nachdem der Phantasie der weiteste Spielraum eingeräumt ist, Nichts leichter, als chemische Untersuchungen machen, d. h. was man heutzutage Untersuchungen nennt.

Die Methode ist einfach: Junge Männer, welche mit einem Minimum chemischen Wissens von der Realschule kommen, gehen in ein chemisches Universitäts-Laboratorium, lernen da Elementaranalysen ausführen und dann noch ein paar organische Präparate machen. Sie werden nunmehr für befähigt genug, für reif erachtet, um Experimente, welche schon mit einer anderen ähnlichen Verbindung ausgeführt sind, mit einer zweiten und dritten analogen Substanz zu wiederholen.

Das nennt man: Untersuchungen machen; bei Licht besehen, ist es nichts Anderes, als „nach Vorschrift Präparate darstellen". Um das Ganze abzurunden, und demselben einen gelehrten Anstrich zu geben, thut dann der Lehrer noch ein paar structurchemische Bemerkungen hinzu, die meist in der Versicherung bestehen, dass durch die mitgetheilten Versuche die Ortho-, Para- oder Metastellung der Seitenketten unzweifelhaft bewiesen sei.

Wem das übertrieben scheint, der schlage beispielsweise Liebig's Annalen der Chemie Bd. 195, S. 1 auf, und lese bis S. 55, wo Hübner die von fünf seiner Schüler unter seiner Leitung nach bekannten Methoden aus der Salicylsäure dargestellten Präparate und zahlreiche, damit bereitete Salze beschrieben hat. Es wäre kein Verlust für die Wissenschaft, wohl aber für die fünf Schüler gewesen, wenn das Manuscript ungedruckt geblieben wäre. Wir wären dann vielleicht um fünf chemische Doctoren ärmer. Hübner hat nämlich, nach Göttinger Gepflogenheit, jene Gesammtabhandlung mit der Papierscheere in fünf Theile zerschnitten, und aus jedem Theile eine Dissertation gemacht (s. S. 6 der citirten Abhandlung, Note), auf welche hin dann die fünf Herren zu Doctoren der Philosophie creirt worden sind. Aehnliche chemische Dissertationsfabriken giebt es auch noch auf ein paar anderen Universitäten. Kann es da Wunder nehmen, dass gegenwärtig so viele chemische Doc-

toren keine Stellung finden, auch von den Fabrikanten abgewiesen werden, weil ihr chemisches Wissen nicht über den Bereich ihrer Dissertation hinausgeht?

Da die Structurchemie von dem jungen Chemiker nicht mehr gründliche chemische, auch keine allgemeine Bildung, sondern nur ein wenig Phantasie fordert, um den Vorspiegelungen Glauben zu schenken, man könne die Lagerung der Atome im Molekül erkennen, so kommt es, dass, seit die Abiturienten der Realschulen zur Immatriculation auf den Universitäten, und sogar zur Promotion zugelassen werden, eine grosse Zahl derselben sich der Chemie zuwendet. Dass neun Zehntel unserer jungen Doctoren der Chemie, in Realschulen vorgebildet, wo man nicht denken, aber auswendig lernt, nicht gelernt haben, deutsch zu schreiben, ist um so leichter zu begreifen, da auch ein grosser Theil der ordentlichen Professoren der Chemie an unseren Universitäten, namentlich Kekulé und Wislicenus, welche in der Chemie das grosse Wort führen, aus den Realschulen hervorgegangen sind, und nachher nicht, wie Andere, obenan Liebig, denen ebenfalls die Gymnasialbildung abging, die aber, der Lücken in ihrer Vorbildung sich klar bewusst, dieselben später mit Energie erfolgreich ausfüllten, die fehlende allgemeine Bildung zu ersetzen sich bemüht haben.

Die hauptsächlich durch Kekulé verschuldete Verwilderung im chemischen Denken, Sprechen und Schreiben wirkt, wie die Erfahrung lehrt, ansteckend, und verleitet auch solche, welche sonst gute Bildung haben, der Phantasie die Zügel schiessen zu lassen, und unfertig Gedachtes in unfertiger Sprache leichtfertig kundzugeben. Die viel besprochene Rede, welche Baeyer vor drei Jahren vor der Münchener Akademie der Wissenschaften gehalten und hernach veröffentlicht hat[1]), würde nach Inhalt und Form sicher eine ganz andere und nach beiden Richtungen hin gediegenere gewesen sein, wenn er sich nicht Kekulé's, das Jahr zuvor gehaltene Bonner Rectoratsrede[2]) zum Vorbild genommen hätte.

[1]) Dies. Journ. [2] Bd. 18, S. 432 ff.

[2]) Das. [2] Bd. 17, S. 139.

Wenn irgend etwas geeignet ist, darzuthun, welche Verwirrung bis zur Verwüstung in den Köpfen der Chemiker die Structurchemie angerichtet hat, so ist es die vor ein paar Jahren erschienene Schrift von van't Hoff: „die Lagerung der Atome im Raume". Ich würde dieses Buch und den unglaublichen chemischen Unsinn, den es bringt, hier unerwähnt lassen, wenn dasselbe nicht unter den Auspicien von Kekulé entstanden, und wenn es nicht von Wislicenus warm empfohlen wäre[1]), — auch ein Zeichen der Zeit!

Die Structurchemie hat unsere Wissenschaft nach jenen Richtungen hin nicht gefördert, im Gegentheil ihr nur Schaden gebracht. Man sollte nun meinen, es hätte von ihr wenigstens die theoretische Chemie bereichert werden müssen, weil, wenn man, wie Kekulé, die räumliche Lagerung der entfernten Bestandtheile, d. i. der Atome, in den Verbindungen kennt, die Kenntnissnahme von den näheren Bestandtheilen ja viel näher liegt. — Ein paar Beispiele lehren, dass das keineswegs der Fall war.

Es konnte nicht fehlen, dass bei der Darstellung der Tausende von Verbindungen, durch welche man über die Lagerung der Atome und über die Stellung der Seitenketten im Benzolring Aufschluss erwartete, insbesondere bei Verfolgung des Weges oder der Wege, deren Endziel die Gewinnung von Alizarin und Indigblau war, manche interessante Erfahrungen gemacht wurden, welche zur Klärung theoretischer Ansichten und auch zur Gewinnung neuer Gesichtspunkte geführt haben; aber im Ganzen sind diese für die theoretische Chemie doch nur wenig fruchtbringend gewesen.

Nachdem Graebe und Liebermann gefunden hatten, dass Alizarin bei geeigneter Behandlung mit Zinkstaub Anthracen liefert und als sie, hieraus die Vermuthung schöpfend, dass es gelingen möge, aus Anthracen wiederum Alizarin darzustellen, auf dieses Ziel gerichtete, zahlreiche Versuche anstellten, die vom schönsten Erfolge gekrönt wurden, war zu erwarten, dass sofort das Anthracen und weiter das An-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **15**, 473 ff.

thrachinon einer gründlichen chemischen Untersuchung unterworfen werden würden, um womöglich Aufschluss über deren chemische Constitution, d. h. über ihre näheren Bestandtheile und deren Functionen in den beiden Verbindungen zu erlangen.

Dies ist nicht geschehen; die Structurchemie liess das überflüssig erscheinen, hatte sie ja über die Lagerung der Atome im Anthracen schon endgültig entschieden, und dasselbe als einen zweifach verwachsenen Benzolrings-Drilling den Chemikern vorgestellt.

Mit gleicher Sicherheit wurde an der Hand der Structurchemie über das Anthrachinon abgeurtheilt. Dass es, aus Anthracen durch Oxydation entstanden, zwei Atome Wasserstoff des letzteren durch zwei Atome Sauerstoff ersetzt enthält, in seiner empirischen Zusammensetzung also zum Anthracen äusserlich scheinbar in ähnlicher Beziehung steht, wie das Chinon zum Benzol, genügte den Structurchemikern, es ohne Weiteres der Classe der Chinone zuzuzählen. Es wurde im souveränen Gefühl der Unfehlbarkeit für unnöthig erachtet, zu untersuchen, ob denn das Anthrachinon dem Chinon wirklich ähnliche Eigenschaften besitzt.

Bei nüchterner Betrachtung erkannte man später, dass die noch heute Anthrachinon genannte Verbindung mit den Chinonen gar nichts gemein, vielmehr mit den Ketonen Aehnlichkeit hat.

Darüber hinaus ist unsere Kenntniss von der chemischen Constitution des Anthracens, Anthrachinons und Alizarins bis heute nicht gekommen. Die für das Anthrachinon aufgestellte Formel $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$ spricht nur aus, dass in der Verbindung zwei Atome Carbonyl mit zwei Atomen zweiwerthigen Phenylens verbunden seien. Nirgends habe ich mit Worten deutlich ausgesprochen gefunden, dass man das Anthracen als Diketon auffasst, und als Diphenylen-Diketon angesehen wissen will.

Ganz ebenso verhält es sich mit den Verbindungen, woraus es Baeyer gelungen ist, Indigblau darzustellen.

Ich wähle als Beispiel das Isatin, weil ich überzeugt bin, dass gerade dieses künftig die Brücke sein wird, über welche der Weg zur Gewinnung des Indigblaus im Grossen führt. Dazu ist in erster Linie erforderlich, zu wissen, was Isatin ist, welche chemische Constitution es hat, welcher Körperclasse wir es zuzuzählen haben.

Die sehr wichtige Entdeckung, dass die Isatinsäure, welche nur in Verbindung mit Basen besteht, und beim Freimachen aus ihren Salzen durch Säuren in Wasser und Isatin zerfällt, nichts anderes ist, als ein Derivat der Benzoylcarbonsäure, als Amidobenzoylcarbonsäure, liess erwarten, dass die Entdecker dieser Beziehungen uns nun bald auch darüber Aufschluss liefern würden, was das Isatin eigentlich ist, d. h. wie es constituirt gedacht werden muss, welcher Körperclasse es angehört. Man durfte sich dieser Hoffnung um so eher hingeben, als aus früherer Zeit schon mehrere Beobachtungen über Bildungsweisen und Verwandlungen des Isatins vorliegen, welche die Untersuchung über seine Constitution erleichtern.

Die Structurchemie hat uns um diese Hoffnung betrogen. Weder von Baeyer, noch von anderen Chemikern, welche jenem offenbar nicht haben vorgreifen mögen, haben wir den mindesten Aufschluss über jene Frage erhalten. Statt dessen sind wir mit einer Structurformel abgespeist, und haben auf die Frage, was ist Isatin, die Structurantwort bekommen, Isatin ist ein inneres Anhydrid von der Zusammensetzung:

Man ist berechtigt zu fragen, was ist unverständlicher, die Bezeichnung: inneres Anhydrid, oder die nicht interpretirte Formel? Ferner: wo ist „innen“ und wo ist „aussen“?

Anhydrid ist die Verbindung offenbar darum genannt, weil sie aus der Amidobenzoylcarbonsäure unter Verlust von Wasser hervorgeht.[1])

[1]) Ich erlaubte mir unlängst, einen Structurchemiker zu fragen, welche Verbindungen man zu den „inneren Anhydriden“ rechne, ob

Welchen Sinn hat nun aber obige Structurformel des Isatins? Auf die oft ausgesprochene Bitte, mir zu sagen, welchem chemischen Gedanken diese Formel Ausdruck geben soll, ist mir als Antwort eine Beschreibung derselben zu Theil geworden, welche etwa so lautete:

„Isatin ist Benzol, worin ein Atom Wasserstoff durch „CO, ein zweites durch NH vertreten ist; an der Gruppe „CO hängt mit einer Valenz gebunden eine zweite Gruppe „CO, und diese ist wiederum mit einer Valenz an den Stick„stoff der Gruppe NH gebunden."

Welche Functionen jene vier Gruppen: C_6H_4, CO, CO und NH in dem Isatin haben, welche die näheren Bestandtheile desselben sind, davon erfährt man durch jenen Structurrebus Nichts. Man meint, es sei den an ein solches Schema zu stellenden Anforderungen Genüge geleistet, wenn dasselbe die Gruppen, welche darin und zwar ganz willkürlich angenommen werden, so darstellt, dass die Valenzen derselben gegen einander abgesättigt sind.

Ich erwarte hier die Frage zu hören, wie ich mir denn das Isatin constituirt denke. Ich erwiedere darauf: Vorläufig habe ich davon keine bestimmte Vorstellung, weil ich bis jetzt das Isatin nach dieser Richtung hin noch nicht untersucht habe, aber seine Entstehungsweise aus Isatinsäure, sowie seine Beziehungen zum Anilin und zum Indigblau geben einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Frage nach seiner Constitution, über deren Richtigkeit oder Unrichtigkeit neue Versuche entscheiden werden.

Ist die Isatinsäure identisch mit Amidobenzoylcarbonsäure, d. h. ist sie Ameisensäure, welche an Stelle des Radicalwasserstoffatoms amidirtes Benzoyl enthält, welcher Vorstel-

nicht auch die Aconitsäure zu den inneren Anhydriden zähle, da sie aus der Citronensäure durch Verlust der Elemente von Wasser entsteht. Die verneinende Antwort war von mitleidigem Achselzucken begleitet, welches meiner Unwissenheit galt. Auf meine bestimmte Bitte, mir doch zu sagen, was denn eigentlich ein inneres Anhydrid sei, wurde mir die Antwort: „Das wissen Sie nicht? Nun, ein inneres Anhydrid ist ... ist: ein inneres Anhydrid!"

lung die rationelle Formel: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}CO.COOH$ Ausdruck geben soll, so hat der Chemiker zunächst zu untersuchen, welches der drei Sauerstoffatome und welche zwei Wasserstoffatome der Verbindung es sind, die aus der Zusammensetzung der Isatinsäure beim Uebergange in Isatin austreten.

Baeyer hat darüber keine Versuche angestellt, auch deutlich mit Worten sich nicht darüber ausgesprochen, blos eine Structurformel gegeben, deren Sinn errathen werden muss, wenn sie überhaupt einen in Worte zu kleidenden Sinn hat. Aus dieser Structurformel lernt man nur so viel, dass Baeyer der Meinung ist, das Hydroxyl des Carboxyls der Isatinsäure trete in Verbindung mit einem der beiden Wasserstoffatome des Amids als Wasser aus.

Diese Vorstellung ist willkürlich, ein Beweis dafür nicht beigebracht.

Der Umstand, dass das Isatin kaum noch saure Eigenschaften besitzt, dass es aber gleich den Aldehyden sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen vereinigt, scheint der Vorstellung günstig zu sein, dass, bei seiner Bildung, der Isatinsäure eines der beiden Sauerstoffatome des Carboxyls verloren geht, wodurch aus Carboxyl Formyl: COH wird.

Man kann das Isatin seiner empirischen Zusammensetzung nach ferner zu der Classe der Diketone zählen, derjenigen Verbindungen, welche zu den Monoketonen in ähnlichem Verhältnisse stehen, wie die Diamine zu den Monoaminen, in denen die zwei Atome Carbonyl ähnliche Bedeutung haben, wie die zwei Atome Stickstoff in den Diaminen.

Es würde dieser Auffassung gemäss, als: „Phenylen Imid-Diketon“ zu bezeichnen sein, von welcher Vorstellung die Formel: $\begin{matrix}C_6H_4\\HN\end{matrix}\Big\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$ einen symbolischen Ausdruck giebt.

Die Zusammensetzung des Isatins kann auch noch auf mancherlei andere Weise interpretirt werden; man kann die Verbindung als „Imidobenzoyl-Aldehyd“, d. h. als Ben-

zoylaldehyd auffassen, in dessen Phenyl ein Atom Imid die Stelle von zwei Atomen Wasserstoff einnimmt:

$$\text{Imidobenzoyl-Aldehyd} = C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ HN \end{matrix} \right\} CO.COH.$$

Welche Constitution das Isatin wirklich hat, lässt sich gegenwärtig noch nicht sagen, mit Structurformeln und Schlagworten, wie „inneres Anhydrid", allein kommt man nicht zum Ziele, dieselben müssen auch präcise Gedanken ausdrücken. Den besten Aufschluss über die Constitution des Isatins und dann weiter über die des Indigblaus versprechen die vortrefflichen Untersuchungen Fittig's über die Lactone zu geben.

Baeyer hat neun Jahre gebraucht, sein durch unablässiges Probiren auf die künstliche Bereitung des Indigblaus gerichtetes Streben mit Erfolg gekrönt zu sehen, ohne bis auf den heutigen Tag von der chemischen Constitution des Indigblaus oder Isatins eine klare Vorstellung zu haben. Das ihm eigene grosse Talent der „Findigkeit" hat ihm auch ohne das sein Ziel erreichen lassen.

Hätte er den mehr wissenschaftlichen Weg eingeschlagen, und sich bemüht, die chemische Constitution (nicht die sog. Struktur) der Verbindungen, welche auf dem Wege zum Indigblau liegen, zu erforschen, so würde ihn dieses mehr rationelle Vorgehen zuverlässig viel früher zum Ziele geführt haben. Die Befolgung der auf die Erforschung der chemischen Constitution gerichteten exacten Untersuchungsmethoden, welche Berzelius, Liebig, Wöhler und Bunsen in die Wissenschaft einführten, würde bei Anwendung auf die Gewinnung des Indigblaus wahrscheinlich jetzt schon den handelspolitischen grossen Erfolg gehabt haben, dass die Millionen, welche gegenwärtig noch aus Europa für Indigblau nach Indien wandern, der einheimischen Industrie zu Gute kommen.

Auf diesem Wege wird es dem chemischen Forscher, wenn nicht durch Zufall gemachte Entdeckungen voraneilen, in nicht ferner Zeit sicherlich gelingen, auch die drei anderen

grossen chemischen Probleme zu lösen, nämlich Rohrzucker, Chinin und Morphin künstlich zu billigem Preise zu bereiten.

Mit diesen auf praktisch-chemische Fragen gerichteten Blicke in die Zukunft, geht Hand in Hand die Frage: in welche Bahnen wird die wissenschaftliche theoretische Chemie einlenken?

Es mehren sich die Zeichen, dass selbst unter begeisterten Anhängern der Structurchemie die Einsicht Raum gewinnt, dass Speculationen über Lagerung der Atome im Molekül die Wissenschaft nicht fördern, dass überhaupt die Vorspiegelung, man könne durch Malen von Figuren (graphische Formeln und Benzolring) über die Lagerung der Atome Aufschluss gewinnen, illusorisch ist, nicht zu gedenken der Hirngespinste von: Bewegungen der Atome, Aneinanderprallen derselben im Molekül, von Aneinanderkleben der Atome, von Angelhaken, womit sie sich fangen etc. Solche Phantasiespiele würden nie Beachtung gefunden haben, wenn die Chemiker der Gegenwart gewöhnt wären, die ihnen aufgetischte Kost mit kritischem Blicke auf ihre Echtheit und Haltbarkeit zu prüfen. Die Gewohnheit des Auswendiglernens auf unsern Realschulen, woraus jetzt leider schon die Mehrzahl der deutschen Chemiker hervorgegangen ist, hat das logische Denken, das Kritik-übende Selbstdenken ausser Gewohnheit gebracht, und man fühlt sich in der Verflachung, welche Folge davon ist, so behaglich, dass der, welcher aus diesen Schranken hinaustritt, und den zunehmenden Niedergang der Chemie in Deutschland in Folge der Unbildung ihrer Vertreter rücksichtslos beleuchtet, angefeindet und verketzert wird. Was jetzt Viele bestimmt, mich streng zu beurtheilen und zu verurtheilen, das wird mir als Verdienst angerechnet werden, sobald die heutige, alle Schranken durchbrechende und überfluthende Strömung der Structurchemie von nüchternen chemischen Forschern in ihr natürliches Bett zurückgeleitet sein wird durch Handhabung:

exact-wissenschaftlicher Principien.

Berichtigungen.

Band 23, S. 361 habe ich geäussert, dass meines Wissens Ad. Claus der Einzige gewesen sei, welcher Kekulé's Behauptung, er habe zuerst die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs erkannt, zurückgewiesen habe. Ich halte mich für verpflichtet, nachträglich an dieser Stelle mich durch die Erklärung zu corrigiren, dass, ausser Claus, noch Blomstrand in seiner „Chemie der Jetztzeit" S. 110 und Albrecht Rau in seiner Abhandlung: „Die Lehre von der chemischen Valenz" (dies. Journ. [2] Bd. 20, S. 228) unumwunden ausgesprochen haben, dass die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs zuerst von mir und Frankland erkannt sei; ersterer mit den Worten:

„... aber kaum möchte ein anderer Chemiker mit demselben „Rechte wie Kolbe als Urheber der Lehre von der Sätti- „gungscapacität des Kohlenstoffs angesehen werden dürfen. „Neben ihm Frankland, dessen ununterbrochen fortgesetzte, „genial erdachte und glücklich ausgeführte Versuche inner- „halb des organisch-synthetischen Gebietes stets neue Bei- „träge zum Beweis für den oben erwähnten Satz lieferten, „welcher in sich das ganze Gesetz der Sättigung einschliesst „und in der Kohlensäuretheorie Kolbe's nur seine unver- „gleichbar wichtigste Nutzanwendung gefunden hat."

Rau sagt a. a. O.:

„Wie dem auch sei, darüber kann meines Erachtens kein „Zweifel sein, dass Kolbe zuerst die Vierwerthigkeit des „Kohlenstoffs erkannt und zur Grundlage seines Systems „gemacht hat."

Bd. 23, S. 305, Z. 6 v. u. ist zu lesen: „bereitet" statt „bereiten".
Bd. 24, S. 378, Z. 17 v. o. ist zu lesen: „Thioglycolsäure" statt „Thiacetsäure".

Trichlorchinonchlorimid und seine Umsetzungen;

von

R. Schmitt und M. Andresen.

Anknüpfend an unsere vorläufige Mittheilung (dies. Journ. [2] 23, 435) berichten wir heute über die Resultate, welche wir bei dem weiteren Studium der Umsetzungsprodukte des Trichlorchinonchlorimids gewonnen haben. Vorerst jedoch ist es nöthig, unsere früheren Angaben in Bezug auf die Darstellung und die Eigenschaften des Trichlor-*p*-Amidophenols, sowie des Trichlorchinonchlorimids selbst zu ergänzen.

Trichlor-*p*-Amidophenol, $C_6\begin{cases}H\\Cl_3\\OH\\NH_2\end{cases}$.

Die directe Chlorirung des *p*-Amidophenols gelingt, wie wir bereits früher mittheilten, ohne wesentliche Bildung von gechlorten Chinonen, sobald Chlorgas auf in stärkster Salzsäure suspendirtes *p*-Amidophenol bis zur Sättigung einwirkt; wobei durch fortwährendes Umschütteln nur dafür zu sorgen ist, dass keine Portion des Salzes an den Wänden haftet und so der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wird, ohne von concentrirter Salzsäure benetzt zu sein, denn im letzteren Falle werden diese Salztheilchen in gechlorte Chinone übergeführt.

Wir operirten in folgender Weise: 50 Grm. sehr fein gepulvertes salzsaures *p*-Amidophenol wurden in einer 2 Liter fassenden Stöpselflasche, mit rauchender Salzsäure übergossen, und ein trockner Chlorstrom unter fortwährendem Umschütteln eingeleitet. Das Salz bleibt suspendirt, verwandelt sich aber allmählich in schimmernde, weisse Krystallnädelchen. In dem Maasse, wie diese Umwandlung fortschreitet, wird der ganze Inhalt der Flasche zu einem steifen Krystallbrei, so dass es nach Verlauf einer halben Stunde nöthig ist, durch Zusatz eines weiteren halben Li-

ters rauchender Salzsäure den Inhalt zu verdünnen, um die Einwirkung des Chlors zu erleichtern. Die Reaction ist beendet, sobald eine Probe aus der Flasche sich in Wasser ohne wesentliche Trübung löst, und dann nach Zusatz von Chlorkalksolution sich in reines Trichlorchinonchlorimid umsetzt. Die Reinheit des letzteren erkennt man bei der Reaction daran, dass es sich in kürzester Zeit in grossen gelblichen Flocken aus der sonst vollkommen klaren Flüssigkeit absetzt. Bildet sich dagegen eine Emulsion, die sich nicht klärt, so rührt das von öligem Dichlorchinonchlorimid her, welches entsteht, wenn die Probe noch Dichloramidophenol enthält. In diesem Falle ist das Einleiten von Chlor noch fortzusetzen; ein Ueberschuss von Chlor ist unbedenklich, weil das Trichloramidophenol dadurch nicht weiter verändert wird. Unterbleibt das Umschütteln während der Reaction, so beobachtet man sehr bald, dass die an den Wänden haftenden und nicht in der Salzsäure suspendirten Krystalle die in tensiv gelbe Farbe der gechlorten Chinone annehmen. — Die breiige Krystallmasse dampft man im Wasserbade möglichst weit ab, um die Salzsäure zu entfernen, und löst dann den Rückstand in Wasser. Das etwa gebildete Trichlorchinon wird abfiltrirt, aus dem Filtrat fällt kohlensaures Natron die freie Base aus. Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und ebenso in heissem Alkohol und Aether. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirt sie in farblos glänzenden Nädelchen, welche bei 159° zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmelzen. Das Trichloramidophenol bildet zwar mit Säuren, speciell mit Salzsäure und Schwefelsäure gut krystallisirende Salze, jedoch ist seine Basicität durch die Chloratome erheblich verringert. So zerlegt sich die neutrale, wässrige Lösung des salzsauren Salzes beim Kochen, und die freie Base krystallisirt aus. Diese Beobachtung machte schon R. Hirsch (Ber. Berl. chem. Ges. 13, 903), welcher das salzsaure Salz der Base aus den Umsetzungsprodukten, die er durch Einwirkung von Salzsäure auf Chinonchlorimid erhielt, zuerst darstellte. Sehr leicht zerlegen sich die trocknen Salze beim Erhitzen, so dass selbst aus dem Sulfat die

freie Base absublimirt werden kann. Da wir zunächst aus salzsaurem Trichloramidophenol das Trichlorchinonchlorimid darstellen wollten, so haben wir von einer näheren Untersuchung der freien Base oder der Salze abgesehen und uns nur von der Reinheit der ersteren durch eine Analyse überzeugt:

0,322 Grm. Substanz lieferten 0,3785 Grm. CO_2 = 33,7 % C und 0,0543 Grm. H_2O = 1,9 % H.

Das Trichloramidophenol, $C_6HCl_3(NH_2)(OH)$, verlangt 33,9 % C und 1,9 % H.

Die unerwartete Thatsache, dass bei jener Bildung des Trichloramidophenols durch directe Chlorirung das Amid nicht angegriffen wird, während es zunächst den Angriffspunkt für das Chlor bildet, sobald man in wässriger Lösung salzsaures Amidophenol mit Chlor behandelt, wobei Chinonchlorimid entsteht, findet ihre Erklärung in dem Verhalten des letzteren gegen concentrirte Salzsäure. Wie R. Hirsch (a. a. O.) feststellte, setzt sich das Chinonchlorimid durch conc. Salzsäure sofort in der Weise um, dass der Chlorstickstoffrest, NCl, durch die Wasserstoffatome von 2 Mol. Salzsäure amidirt wird, während zugleich die zwei Chloratome substituirend auf das Oxyphenyl wirken, so dass zweifach gechlortes salzsaures *p*-Amidophenol nach der Gleichung:

$$C_6H_4ONCl + 2\,HCl = C_6H_2Cl_2(OH)H_2NHCl$$

entstehen müsste. Die Chlorirung vollzieht sich aber nicht in der Weise; es entsteht vielmehr ein Gemenge von salzsaurem Mono-, Di- und Trichloramidophenol. Jedenfalls ist diese Umlagerung analog der Zerlegung, welche der Chlorstickstoff durch Salzsäure erleidet. Auch dieser wird in Chlorammon umgesetzt, die Chloratome aber von den 4 Mol. Salzsäure, deren Wasserstoff zur Salmiakbildung diente, und die zwei vom Chlorstickstoff selbst werden in diesem Fall frei:

$$NCl_3 + 4\,HCl = H_4NCl + 6\,Cl.$$

Das Chlor, welches man auf Salmiak bei Gegenwart

von conc. Salzsäure einwirken lässt, kann daher niemals das Chlorammonium verändern, ebenso wird das Amid in dem salzsauren *p*-Amidophenol (oxyphenylirtes Chlorammon) durch conc. Salzsäure vor der Einwirkung des Chlors geschützt, dieses wirkt aber hier substituirend auf den Benzolrest ein, und zwar geht dieser Process bis zur dreifachen Chlorirung des *p*-Amidophenols.

Trichlorchinonchlorimid, $C_6\begin{cases}Cl_3\\H\\O\\NCl\end{cases}$,

lässt sich leicht aus dem salzsauren Trichlor-*p*-Amidophenol darstellen; man versetzt die schwach angesäuerte Lösung des Salzes unter Umrühren mit Chlorkalksolution bis zu dem Punkt, wo die grünviolette Färbung, welche die Flüssigkeit bald nach Beginn der Reaction annimmt, vollständig verschwunden ist. Am besten verwendet man gleich die wässrige Lösung des Rückstandes, welcher nach dem Abdampfen der conc. Salzsäure bei der Darstellung des salzsauren Trichloramidophenols zurückbleibt, nachdem das ungelöste Trichlorchinon abfiltrirt ist. Das Trichlorchinonchlorimid scheidet sich, wenn die Lösung noch stark sauer ist, als flockige, lockere Masse aus der klaren Flüssigkeit ab (vergl. oben), ist hingegen die Säuremenge nicht grösser, als zur Neutralisation des Chlorkalks gerade erforderlich, so setzt sich dasselbe erst nach Beendigung der Reaction als mehr krystallinischer Niederschlag ab. Umrühren mit einem Glasstabe befördert in beiden Fällen die Ausscheidung.

Aus starkem Alkohol krystallisirt das Trichlorchinonchlorimid in langen, stark glänzenden, schwach gelblich gefärbten Prismen, deren Endflächen keine bestimmte Abgrenzung zeigen. Es löst sich leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol, hingegen ist es schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, aus dem es beim Erkalten unverändert auskrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 118°, geschmolzen ist es eine hellbraune Flüssigkeit, die

sich unverändert bis 170° erhitzen lässt, von da an wird sie dunkler, und bei ca. 185° tritt plötzlich heftiges Sieden ein, es bleibt ein kohliger Rückstand, und Salzsäure wird frei; ein Theil der Flüssigkeit scheint aber unzersetzt zu destilliren, denn an den oberen Wänden des Reagensglases condensiren sich Oeltröpfchen, welche bald krystallinisch erstarren, die Krystalle verhalten sich ganz wie Trichlorchinonimid.

Analyse des Trichlorchinonchlorimids:

1) 0,2410 Grm. lieferten 0,2623 Grm. CO_2 = 29,6 % C und 0,0135 Grm. H_2O = 0,7 % H.

2) Aus 0,4840 Grm. Substanz wurden 23,7 Ccm. N bei 11° und 751 Mm. Bar. = 5,8 % N gewonnen.

3) 0,2377 Grm. lieferten 0,5523 Grm. AgCl = 57,7 % Cl.

Das Trichlorchinonchlorimid, $C_6 \begin{cases} Cl_3 \\ H \\ O \\ NCl \end{cases}$

	enthält:	gefunden wurden:
C	29,4 %	29,6 %
H	0,9 „	0,7 „
N	5,7 „	5,8 „
Cl	57,9 „	57,7 „

Einwirkung aromatischer primärer Amine auf Trichlorchinonchlorimid.

Schon während unserer Arbeit über das Chinonchlorimid und Thymochinonchlorimid haben wir die ausserordentliche Empfindlichkeit der Chinonchlorimide gegen Ammoniak und die substituirten Ammoniake wahrgenommen. Wir erwarteten speciell von der Reaction des Anilins auf Chinonchlorimid, dass sich unter Abspaltung von Salzsäure eine Azoverbindung bilden würde, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4ONCl + C_6H_5NH_2 = C_6H_4(OH)NNC_6H_5 + HCl.$$

Wir sind aber bei dem Chinonchlorimid über den Verlauf der Einwirkung weder des Ammoniaks, noch der aromatischen Amine zu einem Aufschluss gekommen, die Um-

setzungen waren so tief eingreifend, dass kein einheitliches Produkt gewonnen werden konnte. Uebergiesst man Chinonchlorimid mit reinem Anilin, so tritt nach ganz kurzer Zeit eine heftige explosionsartige Reaction unter Verkohlung ein. In verdünnter alkoholischer Lösung verläuft der Process zwar ruhiger, aus der braunen Masse aber, die nach dem Verdunsten des Alkohols und dem Verjagen des Anilins mit Wasserdämpfen zurückblieb, konnten wir bis jetzt keinen zur Analyse geeigneten Körper abscheiden. In gleicher Weise verhält sich das Trichlorchinonchlorimid in alkoholischer Lösung gegen Ammoniak und alkylirte Ammoniake; auch hier geht eine Umsetzung vor sich; ein einheitliches Produkt konnten wir bis jetzt nicht isoliren. Wir haben aber auch keine grosse Anstrengung in dieser Richtung gemacht, weil die grössere Stabilität des dreifach gechlorten Chinonchlorimids bei seinem Verhalten gegen die aromatischen Amine zur Geltung kam und zu glatt verlaufenden Reactionen führte.

Anilin setzt sich mit Trichlorchinonchlorimid leicht in salzsaures Anilin, Chlorammonium und Dichlorchinondianilid um, entsprechend der Gleichung:

$$C_6\begin{matrix}Cl_3\\H\\O\\>\\NCl\end{matrix} + 3C_6H_5H_2N + H_2O = C_6\begin{matrix}Cl_2\\\left(N\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right)_2\\O_2\end{matrix} + C_6H_5H_2NHCl + H_4NCl.$$

Wir versetzten die alkoholische Lösung des Trichlorchinonchlorimids mit Anilin, in dem durch die Gleichung gegebenen Mengenverhältniss; es schieden sich unmittelbar darauf aus der Flüssigkeit, die eine tiefbraune Farbe annimmt, gelb schillernde Blättchen ab, welche sich aus rechteckigen Prismen derartig zusammensetzen, dass letztere sich in diagonaler Richtung an- und übereinander lagern, wodurch diese Aggregate eine ganz eigenthümliche Gestalt erhalten. Die abfiltrirten Krystalle wurden mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. So gewinnt man prismatische Blättchen von gelbbrauner Farbe, welche einen geringen Metallglanz zeigen. Das Dichlorchinon-

dianilid ist unlöslich in Wasser, äusserst schwer wird es von Alkohol und Aether aufgenommen; das beste Lösungsmittel ist heisses Benzol. In conc. Schwefelsäure wird es mit tiefblauer Farbe gelöst.[1])

In der alkoholischen Mutterlauge, nachdem das überschüssige Anilin mit Wasserdämpfen entfernt war, konnten salzsaures Anilin und Chlorammon nachgewiesen werden.

Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0,1128 Grm. gaben 0,2501 Grm. CO_2 = 60,4 % C und 0,0363 Grm. H_2O = 3,6 % H.

Das Dichlorchinondianilid, $C_6Cl_2O_2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}N\right)_2$, enthält: 60,2 % C und 3,4 % H.

In derselben Weise setzt sich das Trichlorchinonchlorimid auch mit Orthoamidophenetol um; es entsteht hier das Dichlorchinondiorthoxyäthylanilid:

$$C_6\begin{matrix}Cl_2\\H\\O\\>\\NCl\end{matrix} + 3\,C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2HCl\end{matrix} + H_4NCl$$

$$+ C_6\begin{cases}Cl_2\\(NHC_6H_4OC_2H_5)_2.\\O_2\end{cases}$$

Bei dem Vermischen der beiden Ingredienzen in alkoholischer Lösung färbt sich die Flüssigkeit bräunlich, und nach einigem Stehen erstarrt dieselbe von ausgeschiedenen Krystallen; diese wurden abfiltrirt und mit verdünntem Alkohol wiederholt ausgewaschen. Die bräunlich schwarzen, feinen Nädelchen lösten sich in heissem Alkohol, und während des Erkaltens schieden sich tief braune glänzende, 4—5 Mm. lange Prismen ab. Das Dichlorchinondiorthoxyäthylanilid ist unlöslich in Wasser. Es kann deshalb aus seiner alkoholischen Lösung mit Wasser ausgefällt werden, scheidet sich dann aber mit grasgrüner Farbe ab. Es löst sich in denselben Lösungsmitteln, wie das Dichlorchinondianilid, nur leichter als dieses. Gegen Alkalien ist es indifferent, auch

[1]) Vergl. Neuhöffer und G. Schultz, Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1793.

verändert es sich nicht beim Kochen mit Salzsäure. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit schön blauer Farbe gelöst. Bei ca. 200° schmilzt es zu einem braunen Oel.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1) 0,3080 Grm. lieferten 0,6680 Grm. CO_2 = 59,1 % C und 0,1314 Grm. H_2O = 4,7 % H.

2) 0,3052 Grm. lieferten bei 10,8° und 742,5 Mm. Bar. 18,1 Ccm. N = 6,9 %.

3) 0,2620 Grm. gaben 0,1633 Grm. AgCl = 15,4 % Cl.

Aus der Zusammensammensetzung des Dichlorchinondiorthooxyäthylanilids berechnet sich:

			Gefunden.
C_{22}	=	59,1 %	59,1 % C
Cl_2	=	15,6 „	15,4 „ Cl
N_2	=	6,3 „	6,9 „ N
H_{20}	=	4,5 „	4,7 „ H
O_4	=	—	—

Die Umsetzung des Trichlorchinonchlorimids mit den primären aromatischen Aminen ist, wenn man die beiden vorliegenden Fälle typisch nehmen darf, eine weitergehende, als wir vorausgesetzt hatten. Die grosse Neigung der Chinone, Amine zu bilden, welche zuerst A. W. Hofmann richtig interpretirte, und die jetzt durch die Arbeiten von Schulz und namentlich von Zincke als allen Chinonen zukommend festgestellt ist, bewirkt, dass sich an dem Chinonchlorimid, gleichzeitig mit der Amidirung auch die Umsetzung in Chinon, auf Kosten eines Wassermoleküls vollzieht, dadurch dass der Chlorstickstoffrest durch ein Sauerstoffatom ersetzt und selbst in Chlorammon umgewandelt wird. — Bemerkenswerth ist bei der Reaction, dass die Anilide nicht zwei, sondern nur ein Chloratom und das letzte Wasserstoffatom substituiren. Dieser Vorgang beweist, wie wenig die Natur des Elementes, welches durch die Anilide vertreten wird, eine Rolle bei der Umlagerung spielt, die Substitution erfolgt nur, wie es scheint, an einem ganz bestimmten Ort, welcher durch die Stellung der beiden Sauerstoffatome bedingt wird. — Ist diese Annahme gerechtfertigt, so kann nur ein Dichlorchinondianilid (Chloranilanilid) existiren, und es muss dasjenige, welches Hesse zuerst durch Einwir-

kung von Anilin auf Tetrachlorchinon (Chloranil) darstellte, mit unserem, aus Trichlorchinon-Chlorimid gewonnenen identisch sein, und ferner müsste das Trichlorchinon durch Einwirkung von Anilin in dasselbe Anilid umgesetzt werden. Nach den Mittheilungen von Schultz und Neuhöffer[1]) entsteht aber bei der Reaction von Anilin auf Trichlorchinon nicht Dichlorchinondianilid, sondern ein Monochlorchinondianilid.

Da das Trichlorchinon zu unserem Trichlorchinonchlorimid in so naher Beziehung steht, so musste uns dieses abweichende Verhalten der beiden gegen Anilin auffallen. Wir haben daher diese Reaction mit chemisch reinem Trichlorchinon wiederholt, und zwar stellten wir letzteres aus dem salzsauren Trichlor-*p*-Amidophenol vermittelst Brom dar. Diese Darstellungsmethode, welche der eine von uns bei der Ueberführung des *p*-Amidothymols in Thymochinon so bewährt gefunden hatte[2]), lieferte auch hier eine quantitative Ausbeute. Wir haben ausser Anilin auch noch *o*-Amidophenetol in alkoholischer Verdünnung auf das Trichlorchinon einwirken lassen, und in beiden Fällen erhielten wir ein Dichlorchinon- und nicht ein Monochlorchinonanilid, welches sich ganz gleich wie das aus dem Trichlorchinonchlorimid dargestellte verhielt. Wir werden nähere Mittheilungen über unsere Untersuchung in dieser Richtung machen, wenn wir den Vergleich unseres Dichlorchinonanilids mit dem Chloranilanilid aus Tetrachlorchinon ausgeführt haben.

Ueber die Einwirkung der secundären aromatischen Amine auf das Trichlorchinonchlorimid haben wir zwar ebenfalls Versuche angestellt, dieselben aber vorerst aufgegeben, weil wir so günstige Resultate erhielten bei der

Reaction des Trichlorchinonchlorimids auf Dimethylanilin.

Die Umsetzung der primären aromatischen Amine mit dem Trichlorchinonchlorimid konnte noch durch das Bestreben,

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1792.
[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 23, 173.

welches dem letzteren wegen seines chinonartigen Charakters innewohnt, Chinonamine zu bilden, bedingt werden, bei den tertiären Aminen, wo keine Amid-Wasserstoffe mehr zur Disposition stehen, musste aber der Verlauf der Reaction ein anderer sein.

Wir hatten schon früher verschiedene Versuche angestellt, das Chlor des Chinonchlorimids durch Alkyle zu ersetzen, um so zu den alkylirten Chinonimiden zu gelangen, aber ohne Erfolg. Bei der Einwirkung der tertiären aromatischen Amine, und zwar speciell des Dimethylanilins, auf das beständigere dreifach gechlorte Chinonchlorimid erwarteten wir nun eine solche Substitution durch das einwerthige Radical: $\left(C_6H_4N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\right)$ unter gleichzeitiger Bildung von salzsaurem Dimethylanilin, entsprechend der Gleichung:

$$C_6\begin{cases}Cl_3\\H\\O\\>\\NCl\end{cases} + 2C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = C_6\begin{cases}Cl_3\\H\\O\\>\\NC_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{cases} + C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}HCl;$$

in der That nimmt die Reaction diesen Verlauf.

Indem wir das einwerthige Radical: $C_6H_4N(CH_3)_2$ Dimethylanilen nennen, halten wir den Namen Trichlorchinondimethylanilenimid für die neue Verbindung als den geeignetsten, denn durch denselben kommt sowohl die Entstehungsweise, als auch der chemische Charakter derselben zum Ausdruck.

Die Reaction verläuft in ausnehmend glatter Weise, sobald man auf 1 Mol. Trichlorchinonchlorimid in alkoholischer Lösung, welche etwas erwärmt ist, 2 Mol. Dimethylanilin einwirken lässt. Schon bei dem Eingiessen färbt sich die ganze Flüssigkeit tiefblau. Da dieselbe Farbenerscheinung auch eintritt, sobald eine warme alkoholische Lösung von Trichlorchinon mit Dimethylanilin versetzt wird, so glaubten wir anfangs nicht, dass wir durch die Reaction zu einer für das Trichlorchinonchlorimid charakteristischen Ver-

bindung gelangen würden. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich aber aus der blauen Flüssigkeit, in welcher das Trichlorchinonchlorimid in Reaction getreten war, zolllange, goldgrün schimmernde Nadeln in solcher Masse aus, dass der ganze Gefässinhalt zu einem Krystallfilz erstarrte, während bei Anwendung von Trichlorchinon aus der blauen Lösung keine Krystallisation erfolgt. Für den Verlauf der Reaction ist es wesentlich, dass ein Ueberschuss von Dimethylanilin vermieden wird, die Ausbeute fällt sonst viel geringer aus, da letzteres secundäre Wirkungen auf den Farbstoff ausübt. Zur Reinigung der Krystalle wäscht man dieselben zuerst mit absolutem, später mit verdünntem Alkohol aus und löst sie schliesslich in siedendem Alkohol auf; giesst man die heisse Lösung in eine flache Porcellanschale, so erstarrt die Masse beim Erkalten in Nadeln, welche das ganze Gefäss durchziehen. Die Reaction ist so sicher, dass selbst bei ganz geringen Mengen der auf einander wirkenden Substanzen, noch Krystalle des Farbstoffs entstehen, und sie eignet sich daher ganz vorzüglich zum Nachweis jedes der beiden Ingredienzen. Die Nadeln sind ausserordentlich elastisch und zähe, und bilden deshalb eine sehr voluminöse, filzige Masse, die sich schwer pulverisiren lässt; der Strich derselben ist tief himmelblau.

Das Trichlorchinondimethylanilenimid ist fast unlöslich in Wasser, doch lösen sich in heissem Wasser Spuren, denn dieses nimmt eine blaue Farbe an; es ist ferner schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, von Aether, Benzol und Chloroform wird es leicht aufgenommen. Die Lösungen sind sämmtlich tief grünblau gefärbt, und die Farbe überträgt sich leicht auf Faserstoffe.[1]) Die Krystalle erscheinen im reflectirten Licht, wenn der auffallende Lichtstrahl mit der Längsaxe in eine Ebene fällt, goldgrün, während sie tiefroth erscheinen, wenn der Lichtstrahl senkrecht zu dieser Axe auffällt.

Der Farbstoff löst sich in ganz verdünnter Salpeter-

[1]) Der Farbstoff wurde gütigst von meinem Freunde, Hrn. Dr. W. Kalle in Biebrich auf seine technische Verwerthung geprüft; das Urtheil fiel aber ungünstig aus. R. S.

säure anfangs mit tief violetter Farbe auf, die Farbe verschwindet aber sehr bald, und aus dieser Lösung konnte bei Zusatz von Silbernitrat keine Fällung von Chlorsilber erzielt werden. Diese Reaction wurde ausgeführt, weil wir anfangs vermutheten, ein salzsaures Salz in Händen zu haben. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. löst das Trichlorchinondimethylanilenimid ebenfalls unter Zersetzung; aus der tief braungelben Lösung scheidet sich bald eine Krystallisation ab, in der unter dem Mikroskop zweierlei Arten von Krystallen zu erkennen waren. Wir haben bis jetzt diese Umsetzungsprodukte nicht weiter untersucht, und ebenso muss das Verhalten des Farbstoffs gegen andere Säuren aufgeklärt werden, welche auch zersetzend auf denselben wirken.

Die analytischen Resultate, durch welche die Zusammensetzung verificirt wurde, sind folgende:

1) 0,1639 Grm. Substanz lieferten verbrannt 0,3042 Grm. CO_2 = 50,6 % C und 0,0545 Grm. H_2O = 3,7 % H.

2) 0,3004 Grm. Substanz gaben bei 9,3° und 753,3 Mm. Bar. 23,3 Ccm. N = 8,8 %.

3) 0,4226 Grm. des Earbstoffs lieferten 0,5454 Grm. AgCl = 31,9 % Cl.

Die Verbindung $C_{14}H_{11}N_2Cl_3O$

enthält:	Gefunden:
50,9 % C	50,6 %
3,3 „ H	3,7 „
8,5 „ N	8,8 „
32,2 „ Cl	31,9 „

Verhalten des Trichlorchinondimethylanilenimids gegen reducirende Substanzen.

War unser neuer Farbstoff ein Chinonimid, so musste er ebenso empfindlich gegen nascirenden Wasserstoff sein, wie das Chinonchlorimid selbst. Wie dieses mit grösster Leichtigkeit unter Aufnahme von zwei Wasserstoffmolekülen in salzsaures *p*-Amidophenol zurückgeführt wird, nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}O\\NCl\end{cases} + H_4 = C_6H_4\begin{cases}OH\\NH_2HCl\end{cases},$$

so war bei dem dreifach gechlorten Chinondimethylanilenimid durch Addition von einem Wasserstoffmolekül ein Trichloramidophenol, in welchem ein Amidwasserstoff durch das einwerthige Dimethylanilen vertreten sein musste, zu erwarten.

$$C_6Cl_3H\begin{cases}O\\ \rangle\\ NC_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\end{cases} + H_2 = C_6Cl_3H\begin{cases}OH\\ N\begin{matrix}H\\ C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\end{matrix}\end{cases},$$

Die Möglichkeit lag aber auch vor, dass das Dimethylanilen in Form von Dimethylanilin abgespaltet und durch Wasserstoff ersetzt werde. Für diesen Fall mussten dann Dimethylanilin und Trichlor-*p*-Amidophenol als Reductionsprodukte auftreten, entsprechend der Gleichung:

$$C_6Cl_3H\begin{cases}O\\ \rangle\\ NC_6H_4N(CH_3)_2\end{cases} + H_4 = C_6H_5N\begin{cases}CH_3\\ CH_3\end{cases} + C_6Cl_3H\begin{cases}HO\\ H_2N\end{cases}.$$

Wie uns der Versuch zeigte, geht die Reduction nicht so weit, sie bleibt vielmehr bei der Rückbildung von Trichlordimethylanilenamidphenol stehen, und zwar vollzieht sich die Reaction mit grösster Leichtigkeit, sobald man den Farbstoff in alkoholischer Lösung mit Ammoniumsulfhydrat behandelt, bis vollständige Entfärbung eintritt, denn die neue Base ist eine Leukoverbindung. Wir haben aber nur constatirt, dass auf diese Weise die Reduction zu bewerkstelligen ist, eingehender studirten wir den Verlauf der Reduction bei Anwendung von schwefliger Säure als reducirendem Agens. Da durch dieses Reductionsmittel das Chinonchlorimid, wie der eine von uns schon früher gezeigt hat[1]), glattauf in *p*-Amidophenolsulfonsäure übergeführt wird:

$$C_6H_4ONCl + 2SO_2 + 3H_2O = C_6H_3\begin{cases}OH\\ SO_3H\\ NH_2\end{cases} + H_2SO_4 + HCl,$$

so musste bei dem Farbstoff die Umsetzung sich nach folgender Gleichung vollziehen:

$$C_6HCl_3ONC_6H_4N(CH_3)_2 + SO_2 + H_2O = C_6Cl_3\begin{cases}OH\\ SO_3H\\ N\begin{matrix}H\\ C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}\end{cases}.$$

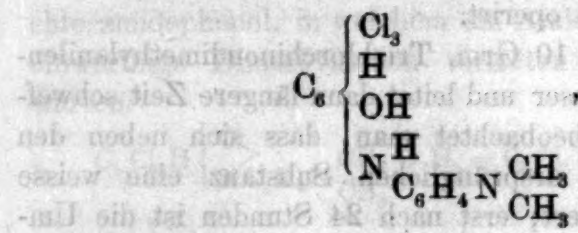
[1]) Dies. Journ. [2] 8, 8.

Bei der Umsetzung tritt neben dieser Sulfosäure auch die Leukobase gleichzeitig als Produkt auf, wenn man in nachstehender Weise operirt.

Suspendirt man 10 Grm. Trichlorchinondimethylanilenimid in $^1/_2$ Liter Wasser und leitet dann längere Zeit schweflige Säure ein, so beobachtet man, dass sich neben den grünen Nadeln der ursprünglichen Substanz eine weisse flockige Masse ablagert; erst nach 24 Stunden ist die Umsetzung vollendet und der letzte Rest der grünen Nadeln verschwunden. Sehr rasch kann aber der Process zu Ende geführt werden, wenn man in einem dickwandigen Filtrirkolben, der mit einem durch Draht festgeklammerten Gummipfropfen verschlossen und im Wasserbade erhitzt wird, die Einwirkung vor sich gehen lässt. Die Produkte wurden auf ein Filter gebracht und mit Wasser wiederholt ausgewaschen.

Zur Trennung des Trichlordimethylanilenamidophenols von der Trichlordimethylanilenamidophenolsulfonsäure wird das ausgewaschene Gemenge der beiden mit wässrigem Ammoniak übergossen und bei geringer Temperaturerhöhung digerirt, es tritt dann vollständige Lösung ein. Steigert man nun das Erhitzen der braunen Lösung bis zum starken Sieden, so scheidet sich in dem Maasse, als das Ammoniak verdampft, die Leukobase in weissen, schimmernden, durchaus einheitlichen Prismen ab. Vermehren sich, von einem gewissen Punkt an, die Krystalle nicht weiter, so filtrirt man; aus dem Filtrat beginnt beim Eindampfen wieder eine Ammoniakentwicklung, und bei einer bestimmten Concentration krystallisirt die freie Sulfosäure in weissen glänzenden Blättchen. Diese Trennung durch Ammoniak gelingt deshalb, weil sowohl das dreifach gechlorte Dimethylanilenamidophenol, als auch die Sulfonsäure sich mit Ammoniak zu einer in Wasser löslichen Ammonverbindung vereinigen kann. Das Salz der ersteren zersetzt sich aber schon bei der Siedetemperatur des Wassers und fällt als an und für sich unlöslich in Wasser aus, während sich das Ammonsalz der Sulfonsäure erst bei einer gewissen Concentration dissociirt und von da ab die Ausscheidung der unlöslichen Säure beginnt.

Trichlordimethylanilenamidophenol,



ist in Wasser, selbst in heissem, fast unlöslich, leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform; das beste Lösungsmittel ist heisser Alkohol, aus dem es zweckmässig umkrystallisirt wird. Es hat als Phenol-Derivat die Fähigkeit, sich mit Ammoniak, sowie Alkalien zu verbinden; diese Salze können aber nicht isolirt werden, weil die Lösungen derselben unter dem Einfluss der Atmosphäre sich ausserordentlich rasch tief blau färben. Schüttelt man die ammoniakalische farblose Lösung mit Luft, so färbt sie sich rasch blau, und es scheiden sich die charakteristischen Nadeln von Trichlorchinondimethylanilenimid ab. Diese Rückbildung des Farbstoffes gelingt ausserordentlich leicht, sobald man auf eine alkoholische Lösung der Leukoverbindung Chlorkalklösung oder irgend ein anderes Oxydationsmittel wirken lässt; es scheiden sich dann die prachtvollen grünen Nadeln sehr bald aus.[1]) Der Schmelzpunkt der Leukoverbindung liegt bei 138°—139°, sobald Verflüssigung beginnt, färbt sich dieselbe tief blau; wenig über dem Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich das Trichlordimethylanilenamidophenol lebhaft.

0,2880 Grm. Substanz lieferten 0,586 Grm. CO_2 = 50,70 % C und 0,1190 Grm. H_2O = 4,6 % H.

[1]) Der Farbstoff, für dessen Verwerthung an und für sich der Umstand hinderlich ist, dass es nur in spirituöser Lösung angewandt werden kann, ist vielleicht doch in die Farbentechnik einzuführen, wenn man die Zeuge mit der ammoniakalischen Lösung der Leukoverbindung tränkt und dann die Entwicklung des Farbstoffs durch Dämpfen bei Zutritt der Luft bewirkt.

Berechnet für $C_6Cl_3H\begin{matrix}OH\\N\\H\\C_6H_4N\end{matrix}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$		Gefunden.
C	50,7 %	50,7 %
H	3,9 „	4,6 „
Cl	32,1 „	32,2 „

So wenig beständig die salzartigen Verbindungen sind, welche das Trichlordimethylanilenamidophenol bildet, indem der Hydroxylwasserstoff durch Ammon oder Alkalimetalle vertreten wird, so gut krystallisirende und deshalb leicht darstellbare Salze liefert dasselbe mit Säuren.

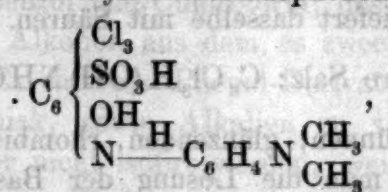
Das salzsaure Salz: $C_6Cl_3H(OH)NHC_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}HCl$ krystallisirt in dünnen, glänzenden, rhombischen Tafeln sofort aus, wenn man die Lösung der Base in kochender verdünnter Salzsäure langsam erkalten lässt; bei rascher Abkühlung der Lösung erhält man mehr in die Länge gezogene Blättchen, die erkennen lassen, dass sie durch Aneinanderlagerung der rhombischen Täfelchen in nur einer Richtung entstanden sind. Das Salz löst sich ausserordentlich leicht in Alkohol, schwerer in Wasser, es ist unlöslich in Aether. Als salzsaures Salz lässt es die Abspaltung der Säure durch Silbernitrat zu, durch concentrirte Schwefelsäure wird die Salzsäure vollständig in Freiheit gesetzt. Lässt man oxydirende Agentien auf das Trichlordimethylanilenamidophenol einwirken, so wird die Leukoverbindung in den Farbstoff zurückgeführt, aber unter dem Mikroskop beobachtet man neben den charakteristischen grünen Nadeln des letzteren auch grössere, braunrothe Krystalle, über deren Natur wir noch keinen Aufschluss erlangt haben.

Die Verbrennung des Salzes lieferte bei Anwendung von 0,2203 Grm. Substanz 0,3697 Grm. CO_2 und 0,0872 Grm. H_2O, entsprechend 45,7 % C und 4,19 % H, während sich aus der Zusammensetzung 45,6 % C und 3,8 % H berechnen.

Wir haben auch das Sulfat der Base dargestellt, demselben begegnet man schon bei der Reduction des Farbstoffs durch schweflige Säure, wenn der Process nnter Druck und Wärme ausgeführt wird; es scheidet sich dann aus dem

Filtrat von dem Gemenge, welches aus der Leukoverbindung und der Sulfonsäure besteht, krystallinisch ab. Sehr leicht lässt es sich gleich wie das salzsaure Salz gewinnen, wenn man die Base in verdünnter heisser Schwefelsäure auflöst. Beim Erkalten krystallisirt es in weissen Nadeln aus. Es löst sich in heissem Wasser, noch leichter in Alkohol. Versetzt man die wässrige Lösung mit Chlorkalklösung, so treten auch hier, wie bei salzsaurem Salz, neben den grünen Nadeln die eigenthümlichen rothbraunen Krystalle auf.

Die Trichlordimethylanilenamidophenolsulfonsäure,



deren Darstellung oben beschrieben ist, löst man zur weiteren Reinigung noch einmal in Ammoniak auf und fällt sie dann mit Salzsäure aus. Dieselbe scheidet sich vollkommen ab und lässt sich mit Wasser auswaschen, da sie darin unlöslich ist. Die Säure krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die auch unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol sind, sowie in verdünnten Säuren; conc. Schwefelsäure nimmt sie auf; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sie sich unverändert wieder aus. Mit Alkalien und Ammoniak bildet sie in Wasser leicht lösliche Salze, das letztere Salz zersetzt sich aber beim Kochen der Lösung, die wässrige Lösung der fixen Alkalisalze verträgt die Siedehitze, auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die freie Sulfosäure wieder aus. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Chlorbarium, so fällt ein in kaltem Wasser schwer lösliches Bariumsalz aus, welches sich aber aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt.

So viel haben wir zur vorläufigen Charakteristik der Sulfonsäure festgestellt; wir wollen zunächst die Salze derselben näher untersuchen, denn es müssen zwei Arten derselben existiren, weil neben dem Sulfonwasserstoff auch noch der Phenolwasserstoff eine Vertretung durch Metalle zulassen wird. Weiter muss constatirt werden, in welcher Weise die Sulfon-

gruppe fungirt, ob dieselbe in das Anilen oder in den Phenolrest eingetreten ist. Wir haben in der von uns gegebenen Formel der letzten Annahme Ausdruck verliehen, weil es uns wahrscheinlich scheint, dass, analog wie bei der Reduction des Chinonchlorimids, durch schweflige Säure sich so ausnehmend leicht die Bildung von Amidophenolsulfonsäure vollzieht, auch hier nur der Chinonrest und nicht das Anilen bei der Reaction in Mitleidenschaft gezogen wird. Durch eine Abspaltung des Anilens muss aber diese Annahme erst bestätigt werden.

Eine Verbrennung und Chlorbestimmung, welche wir mit der reinen Trichlordimethylanilenamidophenolsulfonsäure ausführten, ergab:

1) 0,2469 Grm. Substanz lieferten 0,3732 Grm. CO_2 = 41,2 % C und 0,0887 Grm. H_2O = 4,0 % H.

2) 0,2293 Grm. Substanz gaben 0,2364 Grm. AgCl = 25,6 % Cl.

$C_{14}H_{13}Cl_3N_2SO_4$ verlangt:		Gefunden:
C	40,8 %	41,2 %
H	3,1 „	4,0 „
Cl	25,8 „	25,6 „

Ueber die Resultate unserer weiteren Studien, die sich zunächst auf das Verhalten des Trichlorchinonchlorimids gegen Säuren und speciell gegen die Haloïdsäuren richten sollen, werden wir demnächst berichten.

Dresden, organisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Apparat zum Auffangen und Messen von Gasen, speciell von Stickstoff bei dessen directer Bestimmung;

von

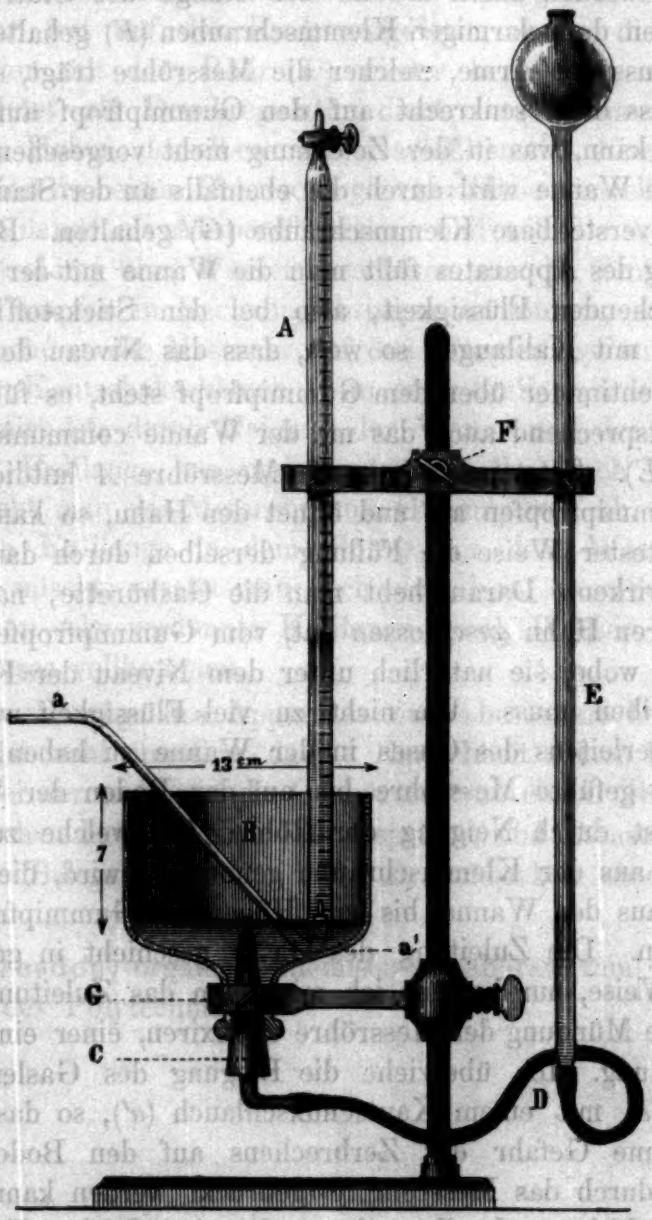
R. Schmitt.

In den letzten Jahren sind verschiedene Apparate construirt, um bei der directen Stickstoffbestimmung nach Dumas das Auffangen und Messen des Gases zu vereinfachen. Alle diese Azotometer, so verschieden sie der Form nach auch sind, beruhen auf dem gleichen Princip. Die Messröhre communicirt mit einer zweiten Röhre, welche als Füllröhre und zugleich als Druckregulator für die erstere dient, und ausserdem ist die Messröhre mit einem Ansatzrohre versehen, durch welche die Gaszufuhr bewirkt wird. Die Apparate ermöglichen in leichtester Weise das sonst lästige Füllen der Messröhre mit Kalilauge, und gestatten ferner, den Stickstoff auf bequeme Art unter den Druck der Atmosphäre zu setzen. Diesen Vortheilen steht gegenüber die mehr oder weniger grosse Zerbrechlichkeit der Messröhre, die durch die Verbindungsstücke bedingt ist, und letztere erschweren auch die Kalibrirung der Messröhre.

Ich benutze schon seit mehreren Jahren einen Apparat zu volumetrischen Bestimmungen, der die oben erwähnten Vortheile mit einer grösseren Dauerhaftigkeit vereinigt, und welcher auch eine allgemeine Verwendung zulässt, so ist er z. B. sehr brauchbar zum Messen der verdrängten Luft bei der Dampfdichtebestimmung nach der Meyer'schen Methode etc.

Die Construction des Apparates ist aus der Zeichnung (S. 445) fast ohne Erläuterung verständlich. — Die Eigenthümlichkeit desselben beruht in der Einrichtung der pneumatischen Wanne (*B*). Dieselbe ist der umgekehrte, abgesprengte Kopf einer Flasche, in dessen Hals ein langer, conisch zulaufender Gummipfropf (*C*) dicht eingesetzt ist, so dass derselbe 3 bis 4 Cm. in das Innere des Glasgefässes

hineinreicht. Durch die Mitte dieses Pfropfens (*C*) geht der eine Schenkel eines gebogenen Glasrohres, der andere Schenkel desselben ist vermittelst eines längeren Kautschukschlauchs



(*D*) mit der Röhre (*E*) verbunden, die oben zu einer Kugel ausgeblasen ist. Zum Auffangen und Messen der Gase kann jede in $^1/_2$ Cm. getheilte Gasbürette benutzt werden, die oben

durch einen gut eingeschliffenen Glashahn geschlossen ist und deren offenes Ende sich leicht auf den in die Wanne hineinragenden Gummipfropf fest aufsetzen lässt. Beide Röhren werden durch die an der Stange des Stativs verstellbaren doppelarmigen Klemmschrauben (*F*) gehalten, und zwar muss der Arme, welcher die Messröhre trägt, so lang sein, dass diese senkrecht auf den Gummipfropf aufgesetzt werden kann, was in der Zeichnung nicht vorgesehen ist.

Die Wanne wird durch die ebenfalls an der Stange des Stativs verstellbare Klemmschraube (*G*) gehalten. Bei Anwendung des Apparates füllt man die Wanne mit der zweckentsprechenden Flüssigkeit, also bei den Stickstoffbestimmungen mit Kalilauge, so weit, dass das Niveau derselben einen Centimeter über dem Gummipfropf steht, es füllt sich dem entsprechend auch das mit der Wanne communicirende Rohr (*E*). Setzt man dann die Messröhre *A* luftdicht auf den Gummipfropfen auf und öffnet den Hahn, so kann man in leichtester Weise die Füllung derselben durch das Rohr (*E*) bewirken. Darauf hebt man die Gasbürette, nachdem man deren Hahn geschlossen hat, vom Gummipfropfen wieder ab, wobei sie natürlich unter dem Niveau der Flüssigkeit bleiben muss. Um nicht zu viel Flüssigkeit während des Ueberleitens des Gases in der Wanne zu haben, senkt man die gefüllte Messröhre bis auf den Boden der Wanne und lässt durch Neigung der Röhre (*E*), welche zu dem Zwecke aus der Klemmschraube genommen wird, die Flüssigkeit aus der Wanne bis zur Höhe des Gummipfropfens abfliessen. Die Zuleitung des Gases geschieht in gewöhnlicher Weise, nur bediene ich mich, um das Zuleitungsrohr unter die Mündung der Messröhre zu fixiren, einer einfachen Vorrichtung. Ich überziehe die Biegung des Gasleitungsrohres (*a*) mit einem Kautschukschlauch (*a'*), so dass dasselbe ohne Gefahr des Zerbrechens auf den Boden der Wanne durch das Messrohr festgedrückt werden kann. Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass bei Stickstoffbestimmungen die Probe, ob die Luft vollständig durch die Kohlensäure verdrängt ist, mit dem Messrohr selbst vorgenommen werden kann, weil vor der Entwicklung des Stickstoffs

die Füllung desselben mit Kalilauge so leicht wieder zu bewerkstelligen ist. Nachdem das Ueberleiten des Gases, dessen Volum bestimmt werden soll, beendet ist, wird die Wanne in der früheren Höhe mit Wasser gefüllt und das Messrohr fest auf den Kork aufgesetzt, und so die Communication mit dem Rohr (*E*) wieder hergestellt, so dass dieses jetzt als Druckregulator dient, indem man durch Senken, Heben desselben oder Nachfüllen das Niveau der Flüssigkeit in beiden Rohren in gleicher Höhe einstellt. Hat man Kalilauge als Absperrflüssigkeit und will die Ablesung des Gasvolums über Wasser vornehmen, um die Tension des Wasserdampfes in Rechnung bringen zu können, so giesst man, nachdem das Messrohr auf den Pfropfen fest aufgesetzt und der Kautschukschlauch *D* an einer Stelle mit der Hand comprimirt ist, durch Neigung der Wanne und des Rohres (*E*) die Kalilauge aus und ersetzt dieselbe durch Wasser, dann hebt man das Messrohr vom Gummipfropf ab, so dass sich die Kalilauge in dem Rohre mit dem Wasser der Wanne mischt; ersetzt man noch einmal auf dieselbe Weise die schon sehr verdünnte Kalilauge durch Wasser, so genügt dieses vollkommen.

Die Vorzüge des Apparates noch besonders hervorzuheben ist wohl unnöthig, da die Einfachheit seiner Herstellung, bei der man nur die Gasbürette von einem Glasbläser zu beziehen hat, für sich selbst spricht, und ebenso glaube ich von Beleganalysen für seine Brauchbarkeit absehen zu können.

Dresden, organisch-chemisches Laboratorium
des Polytechnikums.

Umwandlung des Morphins in Codeïn und analoge Verbindungen;

von

E. Grimaux.[1])

Die Vermuthung, dass das Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$, methylirtes Morphin sei und zwar Oxymethyl (OCH_3) da enthalte, wo im Morphin Hydroxyl (OH) fungirt, ist von dem Verf. experimentell bestätigt worden. Erwärmt man nämlich Morphin (1 Mol.) mit alkoholischem Kali (1 Mol. KOH) und Jodmethyl (2 Mol.), so bildet sich unter lebhafter Reaction neben Jodkalium eine Verbindung von Codeïn mit Jodmethyl, dieselbe, welche durch Erhitzen der beiden letzten entsteht. Wendet man nur die Hälfte Jodmethyl (1 Mol.) an, so resultirt Codeïn, jedoch in geringer Menge, während die Ausbeute an der obigen Verbindung eine vortreffliche ist. Die Entstehung von Codeïn aus Morphin ist durchaus verständlich, wenn man die voraufgehende Bildung von Morphinkalium annimmt, welches sich mit Jodmethyl nach folgender Gleichung umsetzt:

$$\underbrace{C_{17}H_{18}(OK)NO_2}_{\text{Morphinkalium.}} + CH_3J = KJ + C_{17}H_{18}(OCH_3)NO_2.$$

Das auf diese Weise gewonnene Methylmorphin stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem natürlichen Codeïn überein. Operirt man mit Jodäthyl, Morphin und alkoholischem Kali, so entsteht Aethylmorphin,

$$C_{17}H_{18}(OC_2H_5)NO_2,$$

welches mit einem Mol. Wasser in glänzenden, bei 83° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Andere Halogenverbindungen, z. B. Jodpropyl, Jodallyl, Aethylenbromid, Epichlorhydrin, reagiren analog dem Jodäthyl; das Aethylenbromid z. B. erzeugt Aethylendimorphin, $(C_{17}H_{18}NO_2)_2O_2C_2H_4$, welches in kleinen Nadeln krystallisirt. Nach Grimaux fungirt das Hydroxyl in dem Morphin ähnlich, wie in den Phenolen. Derselbe bezeichnet die Abkömmlinge des Morphins als „Codeïne"; das Methylmorphin wird Codomethylin, das Aethylmorphin Codäthylin genannt etc. Grimaux ist geneigt, das Thebaïn als Vinylmorphin, $C_{17}H_{18}(OC_2H_3)'NO_2$, zu betrachten.

---

[1]) Auszug aus Compt. rend. **92**, 1140, und **93**, 67.

Beitrag zur Kenntniss der Diazophenole;

von

Dr. C. Böhmer.

Diazoverbindungen sind sowohl wegen der eigenthümlichen Function der Stickstoffatome, als auch infolge ihrer färbenden Eigenschaften vielfach studirt worden. Die Untersuchungen erstreckten sich aber meist nur auf die von Griess beschriebenen Diazobenzole. Durch Behandeln derselben mit Brom hat dieser Forscher auch ein Additionsprodukt, aber niemals ein Substitutionsprodukt eines Diazobenzolsalzes erhalten. Man nahm daher an, dass der Wasserstoff der Diazoverbindungen ohne Zersetzung dieser nicht substituirbar sei.

Diese Annahme ist bereits durch eine Beobachtung R. Schmitt's widerlegt, dem es gelang, vermittelst Chlorkalklösung aus dem P-Diazophenolchlorid ein Chlorsubstitutionsprodukt zu erhalten, das von Heiden[1]) näher beschrieben hat.

Vor einiger Zeit habe ich aus den unten angeführten Diazophenolen Substitutionsprodukte dargestellt, und es ist mir auch gelungen, dafür, dass dieselben Diazoverbindungen sind, hinreichendes Beweismaterial beizubringen.

Salzsaures und salpetersaures Diazophenol.

Zur Darstellung dieser beiden Salze benutzte ich die Vorschriften von Schmitt[2]) und von v. Heiden.[3]) Die letztere ist nur eine Abänderung der ersten, und derselben insofern vorzuziehen, als v. Heiden direct in die alkoholische Lösung von salzsaurem P-Amidophenol salpetrige Säure leitet, während Schmitt das Salz mit salpetrigsaurem Aethyl übergiesst. Nach den Angaben v. Heiden's erhält man nach seinem Verfahren beide Salze zugleich, indem

[1]) Inauguraldissertation von v. Heiden, Jena 1874.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1, 67.

[3]) A. a. O.

sich salpetersaures Diazophenol beim Erkalten des Alkohols in wohl ausgebildeten Krystallen ausscheidet, während das salzsaure Salz aus dem Filtrate auf Zusatz von Aether gefällt wird. Diese Angabe in Bezug auf die Bildung des Nitrates ist nur unter der Bedingung zutreffend, dass Salpetersäure in die alkoholische Lösung mit übergerissen wird; dasselbe verdankt also seine Entstehung keineswegs einer secundären Bildung der letzteren; denn entwickelt man die salpetrige Säure bei gelinder Wärme, so gelingt es nie, salpetersaures Diazophenol zu gewinnen. Die höchst concentrirte Lösung setzt dann vielmehr nur Diazophenolchlorid ab, welches in dicken hellen Nadeln anschiesst.

Fügt man aber zu der Lösung des salzsauren Amidosalzes concentrirte Salpetersäure und behandelt so lange mit salpetriger Säure, bis beim Bewegen der Flüssigkeit kleine Krystalle die Wand des Gefässes bedecken, so erstarrt beim starken Abkühlen die ganze Masse zu einem dicken Brei von ausgeschiedenem Diazophenolnitrat. Die Reaction verläuft so glatt, dass man sich auf diese Weise in kurzer Zeit eine beliebige Menge dieser Verbindung verschaffen kann. Aus dem Filtrate fällt auf Zusatz von Aether eine sehr geringe Menge salzsauren Diazophenols in schneeweissen Nadeln nieder, die sich an der Luft jedoch bald roth, zuletzt dunkel färben.

Bromwasserstoffsaures P-Diazophenol.

Griess[1]) erhielt die analoge Phenylverbindung, indem er eine ätherische Lösung von Brom zu Diazoamidobenzol mischte. Dieser Weg bleibt für die Diazophenole von vornherein ausgeschlossen, da Diazoamidophenole nicht bekannt sind. Das P-Diazophenolbromid bildet sich aber leicht auf folgende Weise:

Löst man das freie P-Amidophenol in Bromwasserstoffsäure und dampft die filtrirte Lösung ein, so krystallisirt das bromwasserstoffsaure Amidophenol in schönen Tafeln aus. Dieses geht in alkoholischer Lösung beim Einleiten

[1]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 48.

von salpetriger Säure leicht in bromwasserstoffsaures Diazophenol über, welches sich beim Eintragen der Lösung in Aether sofort in weissen Krystallen vom Habitus des salzsauren Salzes ausscheidet. Beim Verpuffen zeigt es die charakteristischen schweren rothen Dampfwolken, wie das Chlorid, mit dem es auch im Uebrigen alle Eigenschaften gemein hat. Löst man das Salz in Wasser und setzt dazu eine Lösung von bromwasserstoffsäurehaltigem Platinbromid[1]), so bilden sich bei genügender Concentration nach mehreren Stunden prachtvolle ziegelrothe, zarte, zu Kugelsegmenten gruppirte Nadeln von P-Diazophenolbromid-Platinbromid, die, abfiltrirt und getrocknet, sich durch grosse Beständigkeit auszeichnen; sie können Monate lang ohne jede sichtbare Veränderung aufbewahrt werden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$(C_6H_4(OH)N_2Br)_2PtBr_4.$$

0,1876 Grm. Substanz lieferten im Porzellantiegel geglüht 0,0196 Grm. Pt, entsprechend 21,11 %.

Berechnet.	Gefunden.
Pt = 21,46	Pt = 21,11

Diese Krystalle zeigen die Eigenthümlichkeit, in der Mutterlauge allmählich Krystallwasser anzuziehen. Denn lässt man sie mehrere Tage mit dieser in Berührung, so verwandeln sie sich in blutrothe Säulen, wahrscheinlich des monoklinen Systems, welche, zu Paaren aneinander gelagert, den Zwillingskrystallen des Gypses sehr ähnlich sind.

Dieses Doppelsalz ist von grosser Beständigkeit, in Wasser schwer löslich, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich und verpufft beim Erhitzen ziemlich heftig. Die Platinbestimmung lieferte Zahlen, welche auf eine mit 8 aq krystallisirende Verbindung am besten stimmen.

0,1478 Grm., im Porzellantiegel geglüht, gaben 0,0271 Grm. Pt, entsprechend 18,34 %.

Berechnet auf $(C_6H_4(OH)N_2Br)_2PtBr_4 + 8aq$.	Gefunden.
Pt = 18,55	Pt = 18,34

[1]) Nur Platinschwamm löst sich in Bromwasserstoffkönigswasser.

Ein Versuch, aus diesem Doppelsalz nach der Griess'schen Methode durch Erhitzen Bromphenol zu gewinnen, führte leider nicht zum Ziel. Das Salz zersetzt sich zwar, mit der zehnfachen Menge kohlensauren Natrons vermischt, sehr allmählich, doch bekommt man selbst bei Anwendung von mehreren Graminen Substanz kaum Spuren von einem Sublimat.

Schwefelsaures P-Diazophenol.

Die Darstellung dieses Salzes gelingt nach Weselsky[1]) sehr leicht, indem man salpetersaures Diazophenol, — statt dessen kann man natürlich auch eines der oben beschriebenen Salze verwenden — mit mässig verdünnter Schwefelsäure anrührt, Alkohol hinzufügt und die weingeistige Lösung in Aether einträgt. Es scheiden sich bei genügend vorhandener Quantität Alkohol sofort schöne seideglänzende Nadeln von schneeweisser Farbe aus, die an der Luft erst nach längerer Zeit ein zartes Rosa, später eine dunkle Farbe annehmen.

Directer erhält man diese Verbindung, wenn man sofort zu einer alkoholischen salzsauren Amidophenollösung mässig verdünnte Schwefelsäure hinzufügt und salpetrige Säure einleitet. Schon in der Kälte scheiden sich oft derbe, helle Nadeln aus, und aus dem Filtrate kann der übrige Theil des Diazosulfats durch Aether in weissen Nadeln gefällt werden. Die Verdünnung des Alkohols mit der wasserhaltigen Schwefelsäure bedingt jedoch beim Ausfällen eine um so grössere Portion Aether.

Von der Reinheit des Produktes habe ich mich durch eine Analyse überzeugt.

0,2679 Grm. Substanz lieferten 0,0714 Grm. H_2O und 0,3176 Grm. CO_2, entsprechend 2,91 % H und 32,51 % C.

Berechnet.		Gefunden.	
C_6 =	33,03	C =	32,51
H_6 =	2,75	H =	2,91

Das schwefelsaure Diazophenol besitzt nicht die cha-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 99.

rakteristische Eigenschaft der Diazokörper, in der Hitze zu verpuffen. Es verbrennt vielmehr unter Aufblähen und hinterlässt eine grüne, in Alkohol lösliche Masse. Es zeigt aber, was Jäger[1]) nicht beobachtet hat, beim Erwärmen die allen Diazoverbindungen eigenthümliche Liebermann'sche Farbstoffbildung, und namentlich löst es sich leicht in sauren schwefligsauren Alkalien mit der für Diazoverbindungen so charakteristischen gelben Farbe.

P-Diazodibromphenol.

Während Griess[2]) bei Zusatz einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure zu einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Diazobenzol neben Tribromphenol ein Perbromid erhielt, geben die Diazophenole mit Brom nicht Additions-, sondern Substitutionsprodukte.

Bringt man Bromwasser zu der wässrigen Lösung irgend eines P-Diazophenolsalzes, so entweicht nicht die Spur eines Gases, vielmehr entsteht sofort ein schwefelgelber Niederschlag, welcher sich auf weiteren Zusatz von Brom, besonders beim Umrühren, zu voluminösen, lebhaft gelben Flocken zusammenballt, die in ihrem Aeusseren dem gefällten Schwefelarsen ähnlich sind. Die Reaction vollzieht sich bei sämmtlichen Diazophenolen äusserst glatt. Nur bei zu plötzlichem Zusatz des Fällungsmittels entstehen Spuren dunkler, verharzter Klümpchen. Unter Austritt von Bromwasserstoff bildet sich P-Diazodibromphenol nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\N_2Cl\end{matrix} + Br_4 = C_6H_2Br_2\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!\!>\!\!N + HCl + 2\,HBr.$$

0,2165 Grm. Substanz lieferten 0,0229 Grm. H_2O und 0,2065 Grm. CO_2, entsprechend 1,15 % H und 25,55 % C.

Brombestimmungen, deren je eine von dem aus dem salpeter-, salz- und schwefelsauren Diazophenol hervorgegangenen Körper ausgeführt wurde, gaben folgende Zahlen:

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 895.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 135, 121 und ebendaselbst 137, 50.

Nach der Carius'schen Methode lieferten:

I.	0,2199 Grm.	Substanz	0,2998 Grm.	AgBr.	entsprech.	57,98 %	Br.
II.	0,2524 „	„	0,3436 „	„	„	57,92 „	„
III.	0,2566 „	„	0,3479 „	„	„	57,68 „	„

Die Stickstoffbestimmung von 0,2150 Grm. Substanz nach der Dumas'schen Methode lieferte bei 10° und 755,5 Mm. Bar. 18,8 Ccm., reducirt auf 0° und 760 Mm. Bar. = 17,8 Ccm., entspr. 10,38 % N.

Berechnet.				Gefunden.			
					I.	II.	III.
C_6	= 72	=	25,90	C	= 25,55	—	—
H_2	= 2	=	0,72	H	= 1,15	—	—
Br_2	= 160	=	57,55	Br	= 57,98	57,92	57,68
N_2	= 28	=	10,07	N	= 10,38	—	—
O	= 16	=	5,76				
	278		100,00				

Die Ausbeute ist die berechnete, denn 0,7854 Grm. P-Diazophenolsulfat lieferte, mit Bromwasser versetzt, 1,0105 Grm. Diazodibromphenol, entsprechend 100,5 %.

In dem durch Kochen von Brom befreiten Filtrat ist viel Bromwasserstoffsäure vorhanden.

Die Darstellung dieses Diazodibromphenols gelingt bei dem salpetersauren Salz auch mit Bromwasserstoffsäure. Der Process ist insofern höchst bemerkenswerth, als im Allgemeinen Diazokörper beim Behandeln mit den Halogensäuren allen Stickstoff verlieren.

Das Diazophenolnitrat löst sich in Bromwasserstoffsäure leicht mit violetter Farbe, und nimmt man zur Lösung eine verdünnte Säure — 10- bis 15procentige — und erwärmt, so tritt langsam Gasentwicklung ein, bis plötzlich die Reaction sich mit grosser Heftigkeit vollzieht. Unter starkem Aufschäumen entweichen rothe Dämpfe, während aus der Flüssigkeit das Diazodibromphenol in der charakteristischen Form jener gelben Masse ausfällt.

Ich nahm, um die entweichenden Gase zu sammeln, die Reaction in einem Kölbchen vor, welches mit einem Zu- und Ableitungsrohr versehen war, und aus welchem die Luft vorher durch Kohlensäure vertrieben war. Beim Eintritt der Reaction war, obgleich sich der Process nun genau in

der eben beschriebenen Weise vollzog, das Auftreten der rothen Gase weniger bemerkbar. Es hat dies seinen Grund darin, dass sich bei der Reaction neben Untersalpetersäure auch eine bestimmte Menge Stickoxyd entwickelt, das natürlich im Kohlensäurestrom nicht Gelegenheit hat, sich zu oxydiren. Das abgehende Gas wurde in einem mit Natronlauge gefüllten graduirten Rohr aufgefangen. Es bestand aus reinem Stickoxyd, denn beim vorsichtigen Hinzuleiten von Sauerstoff verschwand es unter vorübergehender Bildung rother Dämpfe, und von einer Eisenoxydullösung wurde es bis auf ein Minimum absorbirt. Der Niederschlag im Kölbchen wurde abfiltrirt, ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen. Bei der Verbrennung ergaben sich folgende Zahlen:

I. 0,2340 Grm. Substanz gaben 0,0236 Grm. H_2O und 0,2181 Grm. CO_2, entsprechend 1,11 % H und 25,43 % C.

II. 0,4274 Grm. Substanz lieferten 0,0382 Grm. H_2O und 0,4023 Grm. CO_2, entsprechend 0,99 % H und 25,66 % C.

Für Brom erhielt ich nach der Carius'schen Methode:

I. Aus 0,1965 Grm. Substanz 0,2652 Grm. AgBr, entsprechend 57,40 % Br.

II. Aus 0,1770 Grm. Substanz 0,2400 Grm. AgBr, entsprechend 57,68 % Br.

Eine Stickstoffbestimmung wurde nach der Dumas'schen Methode ausgeführt.

0,1832 Grm. Subst. lieferten 15,8 Ccm. N bei 8° und 755,5 Mm. Bar. = 15,1 Ccm. bei 0° und 760 Mm., entsprechend 10,34 %.

	Berechnet.				Gefunden. I.	II.
C_6	= 72	=	25,90	C =	25,43	25,66
H_2	= 2	=	0,72	H =	1,11	0,99
Br_2	= 160	=	57,55	Br =	57,40	57,68
N_2	= 28	=	10,07	N =	10,34	—
O	= 16	=	5,76			

Die Resultate der Analyse stimmen also mit Diazodibromphenol überein, ebenso die physikalischen Eigenschaften.

Zur Ermittelung der Reactionsgleichung wurde eine abgewogene Portion Diazophenolnitrat in der oben beschriebenen Weise mit Bromwasserstoffsäure behandelt, das aus-

geschiedene Diazophenol auf's Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

I. 0,3253 Grm. Substanz lieferten 0,2523 Grm. $C_6H_2Br_2N_2O$, entsprechend 51,05 %.

II. 0,3041 Grm. Substanz lieferten 0,2321 Grm. $C_6H_2Br_2N_2O$ entsprechend 50,24 %.

Nach der unten noch eingehender zu begründenden Gleichung:

$$6\,C_6H_4\begin{cases}OH\\N_2NO_3\end{cases} + 9\,HBr = 3\,C_6H_2Br_2\begin{cases}O\\N\end{cases}\!\!>N + 3\,C_6H_4\begin{cases}OH\\N_2Br\end{cases}$$
$$+ 3\,(NO_2) + 3\,NO + 9\,H_2O$$

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
$C_6H_2Br_2N_2O$ = 50,00 %	51,05	50,24

In der Regel findet man etwas mehr Diazodibromphenol, als aus der obigen Gleichung sich berechnet, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil die bei der Reaction aus Untersalpetersäure gebildete Salpetersäure etwas Brom aus Bromwasserstoff in Freiheit setzt. Dieses wirkt auf das secundär entstandene bromwasserstoffsaure Salz und erzeugt wiederum Dibromdiazophenol.

Im Filtrat der freien Diazoverbindung ist in der Regel Salpetersäure nachweisbar; nämlich immer dann, wenn man keinen zu grossen Ueberschuss an Bromwasserstoff anwendet und nicht zu stark erwärmt, weil im anderen Falle natürlich beide Säuren sich sofort gegenseitig zersetzen. Fügt man zu diesem Filtrat Bromwasser, so bildet sich abermals ein dicker gelber Niederschlag, indem nun auch das bei der Reaction gebildete bromwasserstoffsaure Salz in die gebromte Diazoverbindung übergeht. Beim Versetzen des mit Alkohol angerührten Filtrates mit Aether giebt sich dieses Salz auch durch eine weisse Trübung zu erkennen.

Dass die Reaction wirklich nach obiger Gleichung sich abspielt, davon habe ich mich ferner durch die Bestimmung des dabei entwickelten Stickoxydgases überzeugt.

I. 0,4479 Grm. Subst. lieferten 43,2 Ccm. NO bei 25° und 732,0 Mm. Bar., reducirt auf 0° und 760 Mm. = 36,9 Ccm. = 0,04959 Grm. NO = 11,07 %.

II. 0,3767 Grm. Substanz lieferten 36,6 Ccm. NO bei 21,5° und 730 Mm. Bar., reducirt auf 0° und 760 Mm. = 31,7 Ccm. = 0,0426 Grm. NO = 11,31 %.

III. 0,3367 Grm. Substanz lieferten 31,5 Ccm. NO bei 20° und 728 Mm. Bar., entsprechend 27,6 Ccm. bei 0° und 760 Mm. = 0,03700 Grm. NO, entsprechend 11,01 %.

IV. 0,4404 Grm. Substanz lieferten 41,1 Ccm. NO bei 22° und 729,5 Mm. Bar., reducirt auf 0° und 760 Mm. = 35,5 Ccm., entsprech. 0,04771 Grm. NO = 10,83 %.

Die bei der Reaction gebildete Untersalpetersäure zersetzt sich bekanntlich mit Wasser nach der Gleichung:

$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO,$$

so dass je 6 Molekülen des salpetersauren Diazophenols 4 Moleküle Stickoxyd entsprechen.

Es berechnen sich daher für

$$6\,C_6H_4{<}\begin{matrix}OH\\N_2\end{matrix}NO_3 + 9\,HBr : 4\,NO.$$

		Gefunden.			
		I.	II.	III.	IV.
NO =	10,93 %	11,07	11,31	11,01	10,83

Folgende Thatsachen berechtigen, den Verlauf der Reaction nach obiger Gleichung zu interpretiren:

1) die Menge des ausgeschiedenen Produktes;
2) die geringere Rothfärbung der Gase beim Arbeiten im Kohlensäurestrome;
3) der Nachweis der Salpetersäure:
4) der Nachweis des Diazophenolbromids;
5) die Menge des entwickelten Stickoxydgases.

Diazodibromphenol ist bei Lichtabschluss ein äusserst beständiger Körper. In geschlossenen Gefässen kann es im Dunkeln Monate lang ohne Zersetzung aufbewahrt werden, am Licht färbt es sich aber in wenigen Stunden braun, allmählich ganz dunkel. Mit Wasser, selbst kochendem, zerlegt es sich nicht, in stark angesäuertem tritt dagegen beim Kochen theilweise Zersetzung ein, doch ohne Stickstoffentwicklung. Auf 137° erhitzt verpufft es, eine graue, voluminöse, bromhaltige Masse zurücklassend, die in Alkalien und Säuren, sowie in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich

ist. In kaltem Wasser ist das P-Diazodibromphenol fast unlöslich, reichlicher wird es von kochendem aufgenommen. Obgleich es bei der Darstellung gewöhnlich als amorphes gelbes Pulver ausfällt, krystallisirt es aus der kochenden wässrigen Lösung beim Erkalten sofort in gelben Prismen. Aether und Schwefelkohlenstoff lösen es nur in äusserst geringer Menge, etwas löslicher ist es in Chloroform; beim Verdampfen desselben scheiden sich wohl ausgebildete Krystalle aus. Die besten Lösungsmittel sind neben kochendem Wasser Weingeist und Amylalkohol, aus den letzteren schiessen beim Verdunsten flache Spiesse an. Während die von Griess[1]) dargestellten freien Diazophenole indifferente Körper sind, zum Theil sogar mit Säuren gekocht werden können, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden und durch trocknes Chlorgas nicht verändert werden, zeigt das Dibromdiazophenol schwach basische Eigenschaften, denn es bildet mit Säuren wohl charakterisirte und schön krystallisirende Salze.

Bromwasserstoffsaures P-Diazodibromphenol.

Suspendirt man Diazodibromphenol in sehr starker, am besten rauchender Bromwasserstoffsäure und erwärmt mässig, so tritt vollständige Lösung ein. Fährt man mit dem Eintragen der Diazoverbindung so lange fort, als dieselbe noch in reichlicher Menge aufgenommen wird, so scheiden sich beim Erkalten lange helle, in's Röthliche schimmernde Nadeln aus. Dieselben sind hauptsächlich durch ihre Empfindlichkeit gegen Wasser ausgezeichnet. Das Diazodibromphenol besitzt nämlich so schwach basische Eigenschaften, dass seine Salze schon durch Wasser und Alkohol unter Abgabe der Säure in die freie Basis zerlegt werden. Die Nadeln können dagegen mit Aether ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure leicht ohne Zersetzung getrocknet werden. Die trocknen Krystalle erleiden in geschlossenen Gefässen lange Zeit hindurch keine Veränderung. Merkwürdiger Weise enthält dieses Salz Krystallwasser, denn mehrere mit Sorg-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 113, 207 ff.

falt ausgeführte Brombestimmungen führten zu Zahlen, aus denen sich nachstehende Formel berechnet:

$$C_6H_2Br_2<\begin{matrix}OH\\N_2Br\end{matrix} + H_2O.$$

I. 0,2228 Grm. Substanz nach der Carius'schen Methode mit Salpetersäure behandelt, gaben 0,3319 Grm. AgBr, entsprechend 63,37 % Br.

II. 0,3403 Grm. Substanz mit Wasser zerlegt, ausgewaschen und im Filtrat das Brom der Säure mit $AgNO_3$ gefällt, lieferten 0,1678 Grm. AgBr, entsprechend 20,98 % Br.

Auf obige Formel berechnet.			Gefunden.		
Br_2	=	63,66	I. Br_2	=	63,37
Br	=	21,22	II. Br	=	20,98

Bromwasserstoffsaures P-Diazodibromphenol-Platinchlorid.

Bringt man Platinchlorid zu einer nicht zu verdünnten sauren Lösung des bromwasserstoffsauren Diazodibromphenols, so scheiden sich, wenn die Lösung hinreichend concentrirt war, allmählich prachtvoll rothgelbe, goldglänzende Blättchen aus, die unter dem Mikroskop als wohl ausgebildete rhombische Tafeln erscheinen. Dieselben sind gegen Wasser ebenso empfindlich, als das einfache Salz. Aether verhält sich indifferent gegen sie, durch Auswaschen mit diesem kann man daher die Krystalle leicht rein erhalten; sie bleiben auf dem Filter als eine prächtige Krystallisation zurück. In trocknem Zustande ist dieses Doppelsalz sehr beständig, es kann Monate lang ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Rasch erhitzt verpufft es, bei allmählich gesteigerter Temperatur kann es hingegen im offenen Tiegel ohne Explosion verbrannt werden.

0,1773 Grm. Substanz im Porzellantiegel geglüht, hinterliessen 0,0319 Grm. Pt, entsprechend 18,00 %.

Berechnet für $\left(C_6H_2Br_2<\begin{matrix}OH\\N_2Br\end{matrix}\right)_2 PtCl_4$.			Gefunden.		
Pt	=	18,66	Pt	=	18,00

Schwefelsaures P-Diazodibromphenol.

Trägt man in concentrirte Schwefelsäure so lange Diazodibromphenol ein, als sich dasselbe noch bei vorsichtigem Erwärmen löst — bei starkem Erhitzen entweicht Stickstoff — so scheiden sich beim Erkalten kleine zarte, blassrothe Nadeln aus, welche sich gegen Wasser und Alkohol dem bromwasserstoffsauren Salz vollständig analog verhalten. Durch Absaugen über einem Platinconus von Schwefelsäure befreit, zwischen Fliesspapier abgepresst und mehrmals mit Aether abgewaschen, lassen sich die Nadeln im Vacuum vollkommen zur Analyse tauglich erhalten.

I. 0,2530 Grm. Substanz mit Wasser zerlegt und im Filtrat die Schwefelsäure mit $BaCl_2$ gefällt, gaben 0,1573 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 26,13 % H_2SO_4.

II. 0,3345 Grm. Substanz in derselben Weise behandelt, lieferten 0,2034 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 25,57 % H_2SO_4.

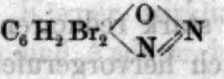
Die Verbindung: $C_6H_2Br_2{<}^{OH}_{N_2HSO_4}$

		Gefunden.	
enthält:		I.	II.
H_2SO_4	= 26,07	26,13	25,57

O-Diazodibromphenol.

Nachdem festgestellt war, dass sich die Paradiazophenolsalze direct leicht bromiren lassen, stand zu erwarten, dass auch die analogen Orthoverbindungen ähnliches Verhalten zeigen würden. Diese Voraussetzung hat sich bestätigt. Ich führte die Reaction mit dem salzsauren Salz, als der am leichtesten darstellbaren Orthodiazophenolverbindung aus. Dieselbe lässt sich leicht nach der für die isomere Paraverbindung angegebenen Vorschrift erhalten. Man erhält auf diese Weise eine braunrothe, während der Operation immer mehr dunkelnde Flüssigkeit, welche beim Eintragen in Aether Diazophenolchlorid als gelbweissen Niederschlag ausscheidet. Derselbe wird abfiltrirt und in Wasser gelöst. Bleiben hierbei unlösliche schwarze Flocken zurück, so werden sie abfiltrirt. Setzt man nun zu der klaren Lösung Bromwasser allmählich hinzu, so entsteht sofort ein gelber Niederschlag, der sich anfangs mit schmutzig brauner Farbe wieder löst;

ein weiterer Zusatz des Fällungsmittels bewirkt jedoch die Ausscheidung voluminöser, rothgelber Flocken. Die Reaction ist beendet, sobald der Bromgeruch nicht mehr verschwindet. Gleichzeitig mit der Bildung des Niederschlages entweicht unter Aufschäumen der Flüssigkeit eine beträchtliche Menge Stickstoff, der ein dunkles Harz mit an die Oberfläche reisst. Durch mechanische Beseitigung der zähen Haut lässt sich zwar ein schön orangerother Niederschlag, aber kein homogenes Produkt gewinnen. Dasselbe riecht nach dem Trocknen immer nach Brom. Löst man aber, ohne auf die Verharzung Rücksicht zu nehmen, den ganzen Niederschlag in fast rauchender, erwärmter Salzsäure, so geht ein grosser Theil in Lösung, während das zähe Harz geschmolzen zurückbleibt; es kann durch ein Asbestfilter leicht von der rothgelben Lösung getrennt werden. Verdünnt man nun letztere mit der doppelten bis vierfachen Menge Wasser, so scheidet sich sofort reines O-Diazodibromphenol als orangerother Niederschlag ab. Derselbe ist vollständig geruchlos und giebt, über Schwefelsäure getrocknet, Werthe, welche auf die Formel



stimmen.

0,2620 Grm. Subst. lieferten 0,0259 Grm. H_2O und 0,2506 Grm. CO_2, entsprechend 1,09 % H und 26,09 % C.

I. 0,2065 Grm. Substanz gaben nach Carius 0,2809 Grm. AgBr, entsprechend 57,87 % Br.

II. 0,1419 Grm. Substanz gaben 0,1928 Grm. AgBr, entsprechend 57,78 % Br.

Berechnet.			Gefunden.		
				I.	II.
C_6 = 72	=	25,90	C =	26,09	—
H_2 = 2	=	0,72	H =	1,09	—
Br_2 = 160	=	57,55	Br =	57,87	57,78
N_2 = 28	=	10,70			
O = 16	=	5,76			

Das O-Diazodibromphenol ist ein orangerother krystallinischer Körper, welcher gegen chemische Agentien weit empfindlicher ist, als die isomere Paraverbindung. Bereits unter 100° beginnt die Verbindung sich zu schwärzen und

verpufft zwischen 127°—128°. In kaltem Wasser ist dieses Diazodibromphenol etwas reichlicher löslich als das isomere, im warmen findet Verharzung statt. Silbernitrat giebt mit der Lösung einen grauen, amorphen Niederschlag, wahrscheinlich Diazodibromphenolsilber. Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff lösen nur sehr geringe Mengen, von Chloroform, Ligroin und heissem Benzol wird der Körper hingegen reichlich und vollständig aufgenommen. Saures schwefligsaures Natrium löst ihn nur langsam, die gelbe Lösung zeigt beim Erkalten jedoch nicht die prächtige Krystallisation, wie die später zu beschreibende isomere Verbindung; alkalische Kupferlösung wird nicht reducirt. Rauchende Salzsäure löst das Diazodibromphenol leicht und vollständig, Wasser scheidet daraus wieder die freie Base ab. Behandelt man diese mit Zinn und Salzsäure, so wird sie bis auf den letzten Rest gelöst und entfärbt. Zweifellos zerfällt sie, wie dies bei der isomeren Verbindung mit Sicherheit festgestellt wurde, in Dibromamidophenol und Ammoniak. Zinkstaub und Essigsäure entfärben ebenfalls; die farblose Lösung zeigt jedoch auch gegen Fehling'sches Reagens und Sublimat stark reducirende Eigenschaften, aller Wahrscheinlichkeit nach hervorgerufen durch eine Hydrazinverbindung.

Bromwasserstoffsaures O-Diazodibromphenol.

Wie wir bereits bei dem P-Diazodibromphenol gesehen haben, besitzt diese Verbindung trotz ihres Bromgehaltes doch noch vollständig ausgeprägten basischen Charakter. Auch die Orthoverbindung zeigt, wenn auch weniger hervortretend, diese Eigenschaft.

Löst man O-Diazodibromphenol in möglichst wenig rauchender Bromwasserstoffsäure — wozu man übrigens das Rohprodukt nehmen kann, da harzige Theile zurückbleiben — so scheidet sich beim Erkalten das bromwasserstoffsaure Salz in Gestalt kleiner gelber, warzenförmig gruppirter Krystalle aus. Giesst man die Säure von den fest am Boden des Gefässes haftenden Nädelchen ab, presst letztere zwischen Fliesspapier ab und trocknet sie über Schwefelsäure,

so sind sie zur Analyse rein. Sie scheinen noch $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser zu besitzen, denn zwei Brombestimmungen gaben auf die Formel

$$C_6H_2Br_2\begin{matrix}OH\\N_2\end{matrix}Br + 1^1/_2\,aq$$

passende Zahlen.

I. 0,1572 Grm. Subst. lieferten nach Carius 0,2308 Grm. AgBr, entsprechend 62,47 % Br.

II. 0,1104 Grm. Subst. lieferten nach derselben Methode 0,1624 Grm. AgBr, entsprechend 62,59 % Br.

Berechnet.			Gefunden.	
			I.	II.
Br_3 = 62,18	Br =	62,47	62,59	

Die basischen Eigenschaften dieses Diazodibromphenols sind äusserst schwach, denn Wasser und selbst verdünnte Säuren bewirken ein Zerfallen des Moleküls unter Abscheidung der Basis.

Im Folgenden werde ich mehrere Verbindungen beschreiben, welche erkennen lassen, dass die durch directe Bromirung erhaltenen Körper wirklich Diazoverbindungen sind. Die von Griess und Anderen beschriebenen, aus den entsprechenden Amiden dargestellten Substitutionsprodukte des Diazophenols verhalten sich gegen Wasser, Alkohol und Säuren ziemlich indifferent. Bei dem P-Diazodibromphenol tritt diese Stabilität mit gleicher Schärfe hervor. Mit kochendem Wasser entwickelt sich keine Spur Stickstoff. Siedender Alkohol, welcher eine Zersetzung nach der Gleichung:

$$C_6H_2Br_2\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\!\!>N + C_2H_6O = C_6H_3Br_2(OH) + C_2H_4O + N_2$$

erwarten liess, bewirkt nur eine braune, langsam dunkler werdende Färbung der Masse, und im günstigsten Fall wird kaum die Hälfte der berechneten Menge Stickstoff frei.

Etwas glatter verläuft die Reaction bei der Behandlung mit Amylalkohol, dessen Siedepunkt durch Zusatz von Wasser bis unter 130° herabgedrückt war. Es tritt zunächst beim Kochen vollständige Lösung des Diazodibromphenols ein, wobei die Farbe der Flüssigkeit aus hell- in rothgelb über-

geht. Der in Freiheit gesetzte Stickstoff beträgt aber nicht ganz die theoretisch geforderte Menge.

Die Operation wurde in einem mit Kohlensäure gefüllten Kölbchen vorgenommen, und das entweichende Stickgas über Natronlauge gesammelt.

0,3363 Grm. Subst. lieferten 24,1 Ccm. N bei 23° und 741,5 Mm. Bar. = 7,86 %, entsprechend 78 % der berechneten Menge.

Mehrere nach dieser Richtung hin ausgeführte Versuche gaben ein nahezu gleiches Resultat.

Destillirt man nach etwa halbstündigem Kochen das Fuselöl ab, so bleibt eine zähe, dunkelbraune, in Alkalien lösliche Masse zurück, die aus dieser Lösung auf Zusatz von Säuren wieder in dunklen, amorphen Flocken ausfällt. Mit Hülfe der gewöhnlichen Lösungsmittel ist es nicht möglich, diesen amorphen Körper in krystallinischen Zustand überzuführen. Er wurde, da das Diazodibromphenol auf andere Weise krystallisirende Verbindungen liefert, welche auf die Constitution der Muttersubstanz einen Schluss zu ziehen gestatten, nicht weiter untersucht.

Wird nämlich P-Diazodibromphenol mit Wasser, dessen Siedepunkt durch Zusatz von Chlorcalcium auf 120° bis 125° erhöht ist, gekocht, so tritt allmählich Dunkelfärbung der Substanz ein und ein Theil des Stickstoffs wird in Freiheit gesetzt. Die Menge desselben beträgt allerdings nur einen sehr geringen Procentsatz der berechneten, mehrere Versuche gaben aber immer nahezu gleiche Werthe.

Ist nun der in Frage stehende Körper eine Diazoverbindung, so muss sich durch Aufnahme der Elemente des Wassers ein Dibromdioxybenzol, im vorliegenden Falle ein Dibromhydrochinon gebildet haben nach der Gleichung:

$$C_6H_2Br_2\left\langle\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\right\rangle N + H_2O = C_6H_2Br_2\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + N_2.$$

Da die Hydrochinone mit oxydirenden Agentien leicht in Chinone übergehen, welche mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so wurde die im Kölbchen zurückgebliebene Substanz mit Eisenchlorid und Salzsäure versetzt und zum Kochen erhitzt; es destillirte ein gelber, in kaltem Wasser schwer löslicher, stechend riechender Körper über. Derselbe ent-

hielt Brom, und eine Bestimmung desselben lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Substanz vollkommen auf Dibromchinon passende Zahlen:

0,1781 Grm. Substanz lieferten mit HNO_3 und $AgNO_3$ im zugeschmolzenen Rohr verbrannt, 0,2531 Grm. AgBr, entspr. 60,47 % Br.

Die Verbindung: $C_6H_2Br_2\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$

	Enthält.	Gefunden.
Br_2	= 60,15 %	60,47

Mit dem Resultat dieser Zahlen stimmt das chemische Verhalten überein. Der Körper zeigt im Allgemeinen in seinen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit gechlorten Chinonen. Aus seinen Lösungsmitteln scheidet er sich in langen, mikroskopisch feinen, fadenförmigen Nadeln aus. Er ist ziemlich leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Alkalien. Aus letzteren scheidet er sich auf Zusatz einer Säure als flockiger Niederschlag, der aus hellgelben mikroskopischen Nadeln besteht, aus. Zwischen Uhrgläsern erhitzt sublimirt er in Nadeln, welche bei 76° schmelzen. Durch Sublimation dürfte er am leichtesten rein zu erhalten sein.

Höchst bemerkenswerth ist das Verhalten der oben beschriebenen freien Diazoverbindungen zu sauren schwefligsauren Alkalien. Diese von R. Schmitt[1]) zuerst festgestellte, für alle Diazoverbindungen charakteristische Reaction, durch welche dieselben leichter und sicherer als durch jedes andere Reagens erkannt werden, liefert auch bei den direct gebromten Diazophenolen „diazosulfonsaure Salze". Das Verhalten des salzsauren O-Diazodibromphenols gegen saures schwefligsaures Natron wurde schon erwähnt, leichter lässt sich das

P-diazodibromphenolsulfonsaure Natron

darstellen. Suspendirt man die freie Diazoverbindung in einer Lösung von saurem schwefligsauren Natron, so löst

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 2, 51.

sich dieselbe in der Kälte theilweise, beim Erwärmen vollständig mit der eigenthümlichen intensiv gelben Farbe auf, die selbst durch Kochen nicht mehr verändert wird. Die erkaltende Lösung erstarrt beim raschen Umschwenken zuweilen plötzlich zu einem dicken Brei zarter, verwebter Nadeln. Saugt man die Mutterlauge mit Hülfe einer Pumpe durch ein Filter ab, löst die Krystalle in der geringsten Menge warmen Wassers, lässt auskrystallisiren und wiederholt diese Operation viermal, so erhält man das Produkt rein.

Für die Analyse wurde das Präparat über Schwefelsäure getrocknet.

0,3103 Grm. Substanz gaben verbrannt 0,0482 Grm. H_2O und 0,2014 Grm. CO_2, entspr. 1,74 % H und 17,69 % C.

0,2216 Grm. Substanz lieferten nach Carius' Methode 0,1978 Grm. AgBr, entsprechend 38,00 % Br.

Zur Bestimmung des Schwefels wurde die Substanz mit dem vierzigfachen ihres Gewichtes einer Mischung von einem Theil kohlensauren Natriums und zwei Theilen Salpeter im Porzellantiegel bis zum ruhigen Fluss geschmolzen.

0,2709 Grm. Substanz gaben 0,1647 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 8,34 % S.

0,3209 Grm. Substanz im Platintiegel geglüht, mit Schwefelsäure angefeuchtet und dann nochmals geglüht, lieferten 0,0523 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 5,26 % Na.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

$$C_6H_2Br_2\begin{matrix}OH\\N_2\end{matrix}(SO_2ONa) + 2H_2O.$$

	Berechnet.			Gefunden.	
C_6	= 72	=	17,23	C =	17,69
H_7	= 7	=	1,67	H =	1,74
Br_2	= 160	=	38,28	Br =	38,00
N_2	= 28	=	6,70		
S	= 32	=	7,65	S =	8,34
Na	= 23	=	5,50	Na =	5,26
O_6	= 96	=	22,97		
	418		100,00		

P-Diazodibromphenolsulfonsaures Natron bildet kleine gelbe Nadeln, die im Wasser leicht, in Alkohol schwer lös-

lich sind, von kochendem aber reichlich aufgenommen werden. Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen sie leicht. Erhitzt verpuffen sie nicht mehr, zeigen jedoch noch die Liebermann'sche Reaction eclatanter, als sie bei der freien Diazobasis hervortritt. Metalloxyde werden von der Verbindung nicht reducirt; mit Fehling'scher Lösung wird auch beim Kochen, nicht die Spur Kupferoxydul abgeschieden. An der Luft verwittern die Krystalle nach längerer Zeit auf ihrer Oberfläche und nehmen eine graue Farbe an.

Auf 100° erhitzt, verlieren sie ihr Krystallwasser vollständig.

P-Diazodibromphenolsulfonsaurer Baryt

wird in Gestalt wunderschöner, goldglänzender Schüppchen gewonnen, wenn man die heiss concentrirte Lösung des Natronsalzes mit Chlorbarium versetzt und erkalten lässt.

Man braucht hierzu nicht das reine Natriumsalz zu nehmen, sondern verwerthet einfacher das Rohprodukt, welches noch einen Ueberschuss von schwefelsaurem und schwefligsaurem Natron enthält. Dieses Salzgemisch wird zum Kochen erhitzt, Chlorbarium zugesetzt, und Bariumsulfat abfiltrirt. Beim Erkalten des Filtrates scheiden sich die gelben, goldglänzenden Schüppchen des Barytsalzes aus.

Nach der Analyse enthält dasselbe fünf Moleküle Krystallwasser.

0,2354 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0,0418 Grm. H_2O und 0,1285 Grm. CO_2, entsprech. 1,95 % H und 14,89 % C.

Zur Bestimmung von Brom und Schwefel wurde die Substanz mit Soda und Salpeter in dem bereits angegebenen Verhältniss geschmolzen, die Schmelze mit heissem Wasser aufgenommen, der kohlensaure Baryt abfiltrirt und im angesäuerten Filtrat das Brom mit Silberlösung gefällt. Das Filtrat vom Bromsilber dampfte man zur Verjagung der Salpetersäure mit Salzsäure ein und fällte die Schwefelsäure mit Chlorbarium.

0,2828 Grm. Substanz lieferten 0,2258 Grm. AgBr, entsprechend 33,98 % Br und 0,1311 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 6,37 % S.

Eine Probe der Substanz mit Schwefelsäure angefeuchtet, die überschüssige Säure abgeraucht, und zuletzt im offenen Tiegel anhaltend geglüht, lieferte bei 0,2058 Grm. angewandter Substanz 0,0503 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 14,36 % Ba.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel

$$\left(C_6H_2Br_2\begin{matrix}OH\\N_2\end{matrix}SO_3\right)_2Ba + 5H_2O.$$

	Berechnet.				Gefunden.		
C_{12}	=	144	=	15,25	C	=	14,89
H_{16}	=	16	=	1,69	H	=	1,95
Br_4	=	320	=	33,86	Br	=	33,98
N_4	=	56	=	5,93			
S_2	=	64	=	6,77	S	=	6,37
Ba	=	137	=	14,50	Ba	=	14,36
O_{13}	=	208	=	22,01			

Dieses Barytsalz zeigt noch unverkennbar die Natur der Diazokörper; rasch erhitzt, verpufft es schwach und giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol und kann daher durch Auswaschen mit ersterem sehr leicht frei von den anorganischen Natriumsulfonverbindungen erhalten werden. Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen es nicht. Bringt man die wässrige Lösung, oder besser eine concentrirte Lösung des Natronsalzes mit salpetersaurem Silber zusammen, so scheidet sich nach kurzer Zeit

p-diazodibromphenolsulfonsaures Silber

in gelben Nadeln aus. Die büscheligen Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop mit ihren Scheiteln zu Paaren an einander gelagert, sie können durch Auswaschen mit Wasser leicht rein erhalten werden. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verpufft in höherer Temperatur ziemlich heftig, zeigt mit Schwefelsäure und Phenol die Reaction auf Diazokörper und verwittert nicht an der Luft.

Da die Diazoverbindungen durch geeignete reducirende Agentien in Hydrazine übergeführt werden, so bemühte ich mich, um ein Kriterium mehr zu erlangen, dafür, dass die oben beschriebenen Verbindungen Diazokörper sind, dieselben in diese Basen umzusetzen. Die grosse Beständigkeit sowohl der freien Diazoverbindungen, als auch ihrer sulfonsauren Salze bewog mich, mit Rücksicht auf die Untersuchungen Fischer's[1]), die freien Diazoverbindungen der Reduction zu unterwerfen. Ich erhielt aber aus dem P-Diazodibromphenol zunächst kein Hydrazin, sondern

salzsaures P-Amidodibromphenol.

Trägt man in eine erwärmte Mischung von Zinn und mässig verdünnter Salzsäure in kleinen Portionen p-Diazodibromphenol ein, so löst sich dasselbe nach und nach ganz auf, und die gelbe Farbe verschwindet vollständig. Giesst man von überschüssigem Zinn ab, fällt das gelöste mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und dampft das Filtrat im Schwefelwasserstoffstrom ein, so scheiden sich aus der erkalteten Lösung glänzende, wie es scheint, klinorhombische Tafeln des salzsauren P-Amidodibromphenols aus. Dieselben sind nach dem Abspülen mit Wasser und Pressen zwischen Fliesspapier vollkommen rein. Im Filtrat ist mit Leichtigkeit Ammoniak nachweisbar.

0,3325 Grm. Substanz wurden in Wasser gelöst; beim Ansäuern mit Salpetersäure fiel das schwer lösliche salpetersaure Salz nieder. Dies wurde abfiltrirt und das Filtrat bei gelinder Wärme mit Silberlösung gefällt. Es ergaben sich 0,1620 Grm. AgCl, entsprechend 12,06 % Cl.

	Berechnet.	Gefunden.
Cl =	11,70	12,06

Die Reduction verläuft also nach der Gleichung:

$$C_6H_2Br_2\left\langle\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\right\rangle N + H_6 + HCl = C_6H_2Br_2\left\langle\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right. HCl + H_4NCl.$$

Das salzsaure Dibromamidophenol bildet glänzende, farblose Tafeln, die sich in reinem Wasser schwer, in an-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **190**, 77 u. Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 881.

gesäuertem dagegen leicht lösen. Sie sind reichlich löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, und zeigen nicht die Spur einer reducirenden Wirkung. Bringt man die wässrige Lösung derselben mit einer solchen von doppelt kohlensaurem Natron zusammen, so scheidet sich

Amidodibromphenol

als schneeweisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus, der aus mikroskopisch kleinen, büschelförmig gruppirten Nadeln besteht. Dieselben bläuen sich an der Luft, schmelzen bei ca. 178°, sind etwas löslich in Aether und leicht löslich in Alkohol.

Eine Analyse des mit Wasser ausgewaschenen und über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab:

0,1358 Grm. Substanz, nach der Carius'schen Methode behandelt, lieferten 0,1921 Grm. AgBr, entsprechend 60,16 % Br.

Die Verbindung $C_6H_2Br_2\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases}$

	Enthält.	Gefunden.
Br_2	= 59,92	60,16

Leitet man salpetrige Säure in die weingeistige Lösung des salzsauren Amidodibromphenols, so färbt sich dieselbe sofort dunkelviolett, und in kurzer Zeit scheiden sich graugelbe Krystalle ab. Man sollte erwarten, dass das Dibromamidophenol bei dieser Reaction wieder zu P-Diazodibromphenol regenerirt werden müsse, aus welchem es entstanden war. Ein Diazophenol ist der mittelst salpetriger Säure erhaltene Körper allerdings. Die Untersuchung ergab aber, dass derselbe mit P-Diazodibromphenol nicht identisch ist, und somit ein drittes „isomeres" Diazodibromphenol vorliegt. Zur Erklärung dieser Thatsache bleibt nur die Annahme übrig, dass bei der Reduction des P-Diazodibromphenols zu Amidophenol eine moleculare Umlagerung stattfindet. Das mittelst salpetriger Säure erhaltene Produkt verpufft bei 145°, ist selbst in kochendem Wasser, obgleich es demselben eine gelbe Farbe ertheilt, fast unlöslich; aus der erkalteten Lösung scheidet sich auch nach längerer Zeit nicht die Spur

von Krystallen aus. Kalter Alkohol löst es kaum, kochender reichlich, beim Erkalten zarte Nädelchen ausscheidend. In Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es fast, in Aether ganz unlöslich. Mit Amylalkohol erwärmt löst es sich in reichlicher Menge, beim Verdampfen der Lösung schiessen zarte Nädelchen an. Erwärmt man die Diazoverbindung mit saurem schwefligsauren Natron, so löst sie sich in beträchtlicher Menge, und aus der abgekühlten und filtrirten Lösung scheiden sich kleine, schmale rhombische Tafeln aus. In folgender Zusammenstellung sind die Unterschiede zwischen P-Diazodibromphenol und der in Rede stehenden Diazoverbindung aufgeführt:

P-Diazodibromphenol.	Diazodibromphenol aus Amidodibromphenolchlorid.
Hellgelbe Farbe.	Dunkel graugelbe Farbe.
Verpufft bei 137°.	Verpufft bei 145°.
In Wasser schwer löslich, daraus in Prismen krystallisirend.	In Wasser unlöslich.
Aus Alkohol in zu Gruppen gelagerten dicken Nadeln sich ausscheidend.	Aus Alkohol in zarten Nädelchen krystallisirend.
Mit saurem schwefligsauren Natron zu einem Brei von Nadeln erstarrend.	Mit saurem schwefligsauren Natron schmale Tafeln ausscheidend.

Nachdem die Ueberführung der freien Diazoverbindungen in Hydrazine mittelst schwefliger Säure, sowie Zinn und Salzsäure nicht gelungen war, versuchte ich diese Reduction durch das für Hydrazinbildung allgemein gebräuchliche Agens, durch Zinkstaub und Essigsäure zu bewerkstelligen. Die Reaction scheint in der That in der gewünschten Weise zu verlaufen. Bei der Orthoverbindung habe ich mich, wie bereits betont, darauf beschränkt, durch einen qualitativen Versuch die Hydrazinbildung nachzuweisen, bei dem Paraderivat suchte ich das Reductionsprodukt selbst zu gewinnen. Die Umsetzung vollzieht sich in beiden Fällen unter gleichen Erscheinungen.

Zur Ueberführung in das Hydrazin wurde P-Diazodibromphenol mit Zinkstaub versetzt und unter Erwärmen allmählich Eisessig zugegeben. Die Diazoverbindung löst sich langsam vollständig auf, und die gelbe Färbung der Flüssigkeit verschwindet. Eine abfiltrirte Probe reducirt beim Erwärmen kräftig Fehling'sche Lösung. Versetzt man die vom überschüssigen Zink abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasser, so entsteht sofort eine dicke graue Trübung, und nach längerer Zeit setzt sich am Boden des Gefässes eine schwarze, kohlige Masse ab. Dieselbe besitzt reducirende Wirkungen.

Versucht man die essigsaure Verbindung mit Aether, worin sie leicht löslich, auszuschütteln, so tritt schon beim Verdampfen desselben auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme vollständige Verharzung ein.

Vielleicht gelingt es, durch langsames Verdampfen des Aethers im Vacuum, oder durch Arbeiten mit alkoholischer Lösung, oder endlich durch Fällen mit Platinchlorid die gesuchte Verbindung rein abzuscheiden. Es wäre dies schon insofern von Wichtigkeit, als dadurch constatirt würde, dass freie Diazoverbindungen direct in Hydrazine übergeführt werden können.

Resumiren wir am Schluss noch die Argumente dafür, dass die oben beschriebenen Verbindungen Substitutionsprodukte der Diazophenole sind, so lassen sich folgende hervorheben:

1) Die Bildung derselben aus Diazoverbindungen ohne Abgabe von Stickstoff.

2) Ihre Fähigkeit, mit geeigneten Agentien einen Theil dieses Stickstoffs abzugeben.

3) Ihre Eigenschaft zu verpuffen.

4) Ihr Vermögen, Liebermann'sche Farbstoffe zu bilden (welches ausser salpetrigsauren Salzen und Nitrosokörpern nur Diazoverbindungen eigen ist).

5) Ihre Fähigkeit, mit sauren schwefligsauren Alkalien schön krystallisirende gelbe Salze zu bilden, und

6) mit reducirenden Agentien in Aminbasen überzugehen.[1])

7) Die Thatsache, dass aus ihnen mit Zinkstaub und Essigsäure Körper von reducirenden Eigenschaften hervorgehen.

Phenolbromphenyläther.

Nachdem ich das eigenthümliche Verhalten der Bromwasserstoffsäure zu salpetersaurem Diazophenol beobachtet hatte, war es mir von Interesse, auch die Einwirkung dieser Säure auf eines der übrigen Diazophenolsalze kennen zu lernen.

Löst man schwefelsaures Diazophenol in Bromwasserstoffsäure und erwärmt gelinde, so findet kaum eine wahrnehmbare Veränderung der Agentien statt, denn auf Zusatz von Alkohol und Aether scheidet sich der grösste Theil des Diazophenolsulfates unverändert wieder ab. Kocht man aber längere Zeit — eine Stunde genügt etwa — am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so scheidet sich aus der anfangs roth gefärbten Lösung unter schwacher Gasentwicklung ein braunes, durchdringend riechendes Oel ab, welches mit Wasserdämpfen auf dem Oelbade bei 125° zu destilliren beginnt, bis bei ungefähr 190° die letzten Tropfen übergehen. Das Destillat bildet zwei Schichten. Die eine besteht aus einem dicken, etwas gefärbten Oel, die andere aus einer wässrigen Lösung der überschüssigen Bromwasserstoffsäure und der bei der Destillation entstandenen schwefligen Säure. Ich hielt das Oel anfangs für Bromphenol, das sich nach folgender Gleichung hätte bilden können:

$$\text{I.}\quad C_6H_4\begin{matrix}OH\\N_2\end{matrix}HSO_4 + HBr = C_6H_4\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix} + N_2 + H_2SO_4.$$

Hebt man die ölige Schicht von der wässrigen ab und trocknet über Chlorcalcium — wozu man sie, um grössere Verluste zu vermeiden, zuvor in Aether auflöst — so geht bei der Fractionirung der grösste Theil zwischen 180° bis 190° über und erst gegen Ende der Operation steigt das

[1]) Analog dieser Reduction erhielt Griess aus Diazobenzolimid mit Zink und Schwefelsäure Anilin und Ammoniak.

Thermometer allmählich bis 230°. Die Analyse des unter 200° siedenden Oeles gab jedoch für Kohlenstoff und Wasserstoff viel zu hohe, für Brom zu niedrige Zahlen, so dass ich anfangs glaubte, ein Gemisch von Phenol und Bromphenol unter den Händen zu haben. Als ein Versuch, durch Lösen der Substanz in Natronlauge und fractionirte Fällung mit Salzsäure eine Scheidung zu bewirken, resultatlos blieb, gewann ich die Ueberzeugung, dass das in Rede stehende Produkt kein mechanisches Gemenge, sondern eine chemische Verbindung sei. In der That ist es auch leicht, die Bildung einer Verbindung zu erklären, deren Constitution mit den gefundenen Thatsachen übereinstimmt. Verläuft die Reaction zunächst nach dem in Gleichung I formulirten Schema, so kann das gebildete Bromphenol mit noch unzersetztem Diazophenolsulfat in Wechselwirkung treten. Analog der Bildung des Diphenyläthers aus Phenol und schwefelsaurem Diazobenzol:

$$C_6H_5OH + C_6H_5N_2 . HSO_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!O + H_2SO_4 + N_2.$$

Es würde sich dann die zweite Phase der Reaction nach folgender Gleichung abspielen:

$$\text{II. } C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ Br \end{matrix} + C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ N_2 . HSO_4 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4\!<\!OH \\ O \\ C_6H_4\!<\!Br \end{matrix} + H_2SO_4 + N_2.$$

Das Produkt wäre also eine ätherartige Verbindung, die ich als „Phenolbromphenyläther“ bezeichnen will.

Die zur Analyse verwendete Substanz siedete zwischen 182°—186°.

I. 0,2857 Grm. Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0,1012 Grm. H_2O und 0,5698 Grm. CO_2, entsprechend 3,92% H und 54,39% C.

I. 0,2934 Grm. Substanz, nach der Carius'schen Methode behandelt, lieferten 0,2022 Grm. AgBr, entsprechend 29,31% Br.

II. 0,2489 Grm. Substanz lieferten 0,1767 Grm. AgBr, entsprechend 30,21% Br.

III. 0,1585 Grm. Substanz lieferten 0,1125 Grm. AgBr, entsprechend 30,22% Br.

Auf $C_{12}H_9O_2Br$

Berechnet.			Gefunden.			
				I.	II.	III.
C_{12}	= 144	= 54,34	C	= 54,39	—	—
H_9	= 9	= 3,40	H	= 3,92	—	—
Br	= 80	= 30,19	Br	= 29,31	30,21	30,22
O_2	= 32	= 12,07				

Zur Controle dieser Werthe wäre allerdings noch eine Dampfdichtebestimmung wünschenswerth gewesen. Mangel an Material nöthigte mich jedoch, davon Abstand zu nehmen.

Die Ausbeute an Phenolbromphenyläther beträgt etwa nur 13 % der berechneten Menge. Der übrige Theil der bromirten Substanz bleibt im Destillirkolben als ein amorpher schwarzer Körper zurück, der sich an der Luft allmählich grün färbt. Derselbe ist in Wasser wenig, in Alkalien, sowie den gewöhnlichen Lösungsmitteln, besonders in Alkohol, zum grossen Theil löslich. Die alkoholische Lösung zeigt im reflectirten Licht schwach grüne Fluorescenz.

Der Phenolbromphenyläther ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von äusserst durchdringendem und anhaftendem Geruch. Er ist nicht mischbar mit Wasser, löst sich aber leicht in Alkalien, Alkohol und Aether und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder gefällt; er besitzt also saure Eigenschaften. Bromwasserstoff zersetzt denselben, wie es scheint, selbst im zugeschmolzenen Rohre bei 100° nicht, dagegen wirkt schon verdünnte Salpetersäure heftig darauf ein. Bei der Destillation des Produktes geht ein gelber, in Wasser schwer löslicher bromhaltiger Körper über. Derselbe schmilzt in heissem Wasser und besitzt einen süsslichen, an Orthonitrophenol lebhaft erinnernden Geruch.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Hofrath Professor R. Schmitt im Laboratorium des Polytechnikums zu Dresden unternommen und im Laboratorium des Hrn. Prof. Volhard zu Erlangen beendigt.

Ueber Dibrom- und Tribrom-Orthoamidophenetol und einige Derivate derselben;

von

Richard Möhlau und P. Oehmichen.

Wenn man die durch Einwirkung von Brom auf das Anilin und die drei Toluidine, deren salzsaure Salze oder Acetverbindungen erhaltenen Produkte bezüglich ihrer Constitution einer vergleichenden Betrachtung unterwirft, so kommt man mit R. H. C. Nevile und A. Winther[1]) zu dem Schlusse, dass das Brom beim Eintritt in den Kern dieser Basen zum Amid in die Parastellung tritt, und falls selbige schon besetzt sein sollte, die Orthostellung einnimmt. Die Metastellung scheint indessen vom Brom nicht besetzt werden zu können.

Unter Berücksichtigung der eingangs normirten Entstehungsweise sind folgende gebromte Verbindungen als bekannt aufzuzählen:

Aus dem Anilin wurde gewonnen ein Monobromanilin ($NH_2.Br$) = (1.IV) und ein Tribromanilin (1.II.IV.VI).

Das Paratoluidin, als Acetverbindung, lieferte ein Monobromparatoluidin ($CH_3.Br.NH_2$) = (1.III.4) und, als salzsaures Salz, ein Dibromparatoluidin (1.III.4.V).

Aus der Acetverbindung des Metatoluidins entstanden ein Monobromtoluidin (1.3.VI) und zwei Dibromtoluidine (1.3.IV.VI) und (1.II.3.VI); aus dem salzsauren Metatoluidin resultirte ein Tribromtoluidin von der Zusammensetzung (1.II.3.IV.VI). Das Orthotoluidin, als Acetverbindung, ergab ein Monobromtoluidin (1.2.V). Das salzsaure Salz lieferte ein Dibromtoluidin (1.2.III.V). Nach Gerver[2]) lässt sich aus dem Orthotoluidin auch ein Tribromtoluidin gewinnen. In

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 962.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **169**, 379.

letzterem müsste nun ein Bromatom zum Amid unzweifelhaft in Metastellung stehen und damit hätte die eben erläuterte Substitutionsregelmässigkeit Widerspruch erfahren.

Dieser Umstand bewog Nevile und Winther[1]), den Gerver'schen Versuch theils in der ursprünglichen, theils in abgeänderter Form zu wiederholen. Die Herren gelangten jedoch stets zu dem Resultate, dass sich durch Einwirkung von Brom auf Orthotoluidin oder dessen salzsaures Salz, in alkoholischer oder wässriger Lösung, niemals ein Tribromtoluidin bildet.

Wir haben uns aus zwei Gründen veranlasst gesehen, die nachstehend mitgetheilten Versuche zu unternehmen. Einerseits schien es uns wünschenswerth, durch Beschaffung neuer zutreffender Beispiele eine Regel zu verallgemeinern, für welche schon eine Reihe von Thatsachen spricht; andererseits aber war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei der von uns in Anwendung gebrachten Bromirungsmethode sich abweichende Verhältnisse ergeben würden.

Zunächst versuchten wir nochmals die Darstellung des Gerver'schen Tribromorthotoluidins. Wir verfuhren dabei folgendermaassen:

Das mit der 7- bis 10fachen Gewichtsmenge Eisessig versetzte Orthotoluidin (1 Mol.) wurde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und, während die Flüssigkeit ohne Unterbrechung kochte, die 3 Mol. entsprechende Quantität Brom durch das Kühlrohr tropfenweise zufliessen gelassen. Bei Anwendung von 5 Grm. Toluidin war nach ungefähr einer Stunde, während welcher sich viel Bromwasserstoffsäure entwickelte, freies Brom nicht mehr vorhanden. Der Endpunkt der Reaction liess sich leicht an der Farblosigkeit des im Kühlrohr sich condensirenden Eisessigs erkennen. Der grösste Theil des gebromten Produktes schied sich während des Erkaltens in Form wohl ausgebildeter Nadeln aus. Dieselben wurden auf dem Filter gesammelt und die davon ablaufende Flüssigkeit erst dann zur Gewinnung des Restes in Wasser gegossen. Die Analyse der mehrfach mit Wasser gewaschenen

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 13, 965.

und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Substanz, welche farblose, bei 56° erweichende, bei 63° vollständig schmelzende Nadeln darstellte, lieferte jedoch Zahlen, welche zwischen den für Di- und Tribromtoluidin verlangten Werthen lagen, so dass auch wir die Existenz des nach Gerver bei 105°—106° schmelzenden Tribromtoluidins zu bestätigen nicht in der Lage sind. Gleichwohl deutete der glatte Verlauf der Reaction auf die Möglichkeit hin, den gesuchten Körper doch zu fassen. Wir sind mit dahin zielenden Versuchen noch beschäftigt. Indessen fanden wir, dass durch analoge Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Orthotoluidin in weitaus vorwiegender Menge Dibromtoluidin gebildet wird. In der That resultirten aus dem durch Eingiessen der Eisessiglösung in Wasser erhaltenen festen Rohprodukte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblose Nadeln, welche den von Wroblevsky angegebenen Schmelzpunkt 50° zeigten (nach Nevile und Winther liegt derselbe bei 45°—46°) und bei der Analyse folgende auf Dibromorthotoluidin stimmende Zahlen lieferten:

I. 0,26 Grm. Substanz gaben 0,299 Grm. CO_2 und 0,067 Grm. H_2O, entsprechend 31,36 % C und 2,86 % H.

II. Bei der nach der Dumas'schen Methode ausgeführten Stickstoffbestimmung wurden von 0,302 Grm. bei 10° und 751 Mm. Bar. 13,5 Ccm. N entwickelt. Diese entsprechen 0,015892 Grm. oder 5,26 % N.

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.
C_7	84	31,70	31,36	—
H_7	7	2,64	2,86	—
N	14	5,28	—	5,26
Br_2	160	60,38	—	—
	265	100,00		

Bromirung des Orthoamidophenetols.

Wir sind nun einen Schritt weiter gegangen und haben uns die Frage vorgelegt, wie sich der directen Einwirkung des Broms gegenüber solche aromatische Amide verhalten, welche an Stelle des Methyls Hydroxyl, Methoxyl oder

Aethoxyl enthalten; wir haben das seiner Stabilität halber am passendsten erscheinende Orthoamidophenetol in dieser Richtung untersucht.

Das Amidophenetol wurde durch Reduction des nach der Bantlin'schen Methode leicht darstellbaren Orthonitrophenetols gewonnen und siedete constant bei 229°. Es interessirte uns, vorerst zu erfahren, in welcher Weise Brom und Amidophenetol auf einander wirken würden, wenn man sie im Verhältniss gleicher Moleküle zusammenbrachte. Zu dem Ende wurden 10 Grm. (1 Mol.) der Base mit 100 Grm. Eisessig am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und allmählich 11,7 Grm. (1 Mol.) Brom damit vereinigt. Die Reaction verlief sehr schnell und war nach wenigen Minuten beendet. Das Produkt wurde sofort in Wasser gegossen, wobei sich eine dunkelgefärbte ölige Schicht absonderte, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Der Krystallkuchen wurde von der wässrigen, neben Essigsäure hauptsächlich bromwasserstoffsaures Amidophenetol enthaltenden Lösung getrennt, mit Wasser gewaschen und darauf mit Wasserdämpfen destillirt. Mit diesen ging ein farbloses Oel über, welches an der Kühlermündung fest wurde und beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol weisse, büschelartig gruppirte, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 52,5° lieferte, welche sich mit den durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Amidophenetol auf gleiche Art erhaltenen, aber natürlich in entsprechend grösserer Menge auftretenden Krystallen des Dibromorthoamidophenetols als identisch erwiesen.

Bei der Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz wurden folgende Werthe erhalten:

I. 0,2605 Grm. ergaben 0,30975 Grm. CO_2 und 0,07425 Grm. H_2O, entsprechend 32,43 % C und 3,17 % H.

II. 0,25775 Grm. ergaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 11,3 Ccm. N bei 25° und 752 Mm. Bar. Diese entsprechen 0,012463 Grm. oder 4,84 % N.

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.
C_8	96	32,54	32,43	—
H_9	9	3,05	3,17	—
N	14	4,75	—	4,84
Br_2	160	54,24	—	—
O	16	5,42	—	—
	205	100,00		

Lässt sich demnach eine Analogie des Ortho-Toluidins und -Amidophenetols nach ihrem Verhalten zu Brom nicht verkennen, so tritt dieselbe auch in dem Verhalten des Dibromamidophenetols gegenüber concentrirten Säuren hervor. Gleich dem Dibromorthotoluidin[1]) löst sich das Dibromorthoamidophenetol in rauchender Salzsäure beim Erwärmen unter Bildung des entsprechenden Salzes allmählich auf.

Bezüglich der Constitution glauben wir der Wahrheit nahe zu kommen, wenn wir die in Rede stehende Verbindung, welche sich unverändert destilliren lässt, folgendermaassen zusammengesetzt betrachten:

$$C_6H_2.OC_2H_5.NH_2.Br.Br.$$
$$(1)\quad(2)\quad(3)\quad(5)$$

Auffallender Weise gelingt es ohne die geringste Schwierigkeit nach ganz demselben Verfahren mit Anwendung dreier Moleküle Brom ein Tribromamidophenetol darzustellen.

Das aus 5 Grm. (1 Mol.) Amidophenetol mit 50 Grm. Eisessig und 17,5 Grm. (1 Mol.) Brom innerhalb einer Viertelstunde gewonnene Produkt erstarrte beim Erkalten zu einem Brei weisser Krystalle, welche zur Reinigung vom Eisessig abfiltrirt, mit verdünnter Essigsäure, darauf mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. So erhielten wir seideglänzende, lange, bei 77° schmelzende Nadeln, für welche die Analyse die Zusammensetzung eines Tribromorthoamidophenetols bestätigte.

I. 0,41325 Grm. Substanz ergaben 0,395 Grm. CO_2 nnd 0,0865 Grm. H_2O, entsprechend 26,09 % C und 2,32 % H.

[1]) Nevile und Winther, Ber. Berl. chem. Ges. 13, 966.

II. 0,16925 Grm. lieferten bei 20° und 753 Mm. Bar. 0,0062295 Grm., entsprechend 3,67 % N.

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.
C_8	96	25,67	26,09	—
H_8	8	2,14	2,32	—
N	14	3,76	—	3,67
Br_3	240	64,17	—	—
O	16	4,28	—	—
	374	100,00		

Das Tribromamidophenetol ist in heisser concentrirter Salzsäure ausserordentlich schwer löslich; es zeigt bei der trocknen Destillation ein bemerkenswerthes Verhalten. Erhitzt man dasselbe nämlich vorsichtig über seinen Schmelzpunkt hinaus, so sublimiren farblose, strahlenförmig gruppirte Nadeln eines bromwasserstoffsauren Salzes. Zugleich entwickelt sich Bromwasserstoffsäure in reichlicher Menge und es hinterbleibt schliesslich eine voluminöse Kohle. Mit anderen Worten, die Verbindung zersetzt sich total, denn die dem Salze zu Grunde liegende Base, welche durch kaltes Wasser sofort in Freiheit gesetzt wird und bisher nur in flüssiger Form erhalten wurde, ist weder Tribrom-, noch Dibromamidophenetol. Mangel an Material hinderte uns, schon jetzt genauere Angaben zu machen.

Erwägt man aber, dass dem Tribromamidophenetol die eine der beiden Formeln

$$\underset{(1)}{C_6H_2}.\underset{(2)}{OC_2H_5}.\underset{(3)}{NH_2}.\underset{(4)}{Br}.\underset{(5)}{Br}.Br$$

oder

$$\underset{(1)}{C_6H_2}.\underset{(2)}{OC_2H_5}.\underset{(3)}{NH_2}.\underset{(5)}{Br}.\underset{(6)}{Br}.Br$$

zukommt, und berücksichtigt man den Umstand, dass trotz mehrfacher Bemühungen die Darstellung eines entsprechenden Tribromtoluidins aus Orthotoluidin nicht gelang, so erscheint die Ansicht einigermaassen berechtigt, das in der Metastellung zum Amid sich befindende Bromatom besitze eine grössere Beweglichkeit, als die übrigen, und veranlasse die erwähnte Zersetzung.

Gebromte Diazophenetole und deren Verhalten gegen Wasser.

Die Anwendung der Griess'schen Reaction auf die beiden vorstehend beschriebenen gebromten Amide lehrt eine interessante Umsetzung derselben kennen, welche wir im Folgenden kurz mittheilen wollen.

Leitet man einen Strom von salpetriger Säure in mit etwas Salpetersäure versetzten Alkohol, welcher Dibromorthoamidophenetol suspendirt enthält, bis zum Verschwinden des letzteren, so scheiden sich beim Eingiessen in durch Eis abgekühlten absoluten Aether prismatische Nadeln des

salpetersauren Dibromdiazophenetols

in Menge aus. Dieselben explodirten im Schmelzröhrchen genau bei 101,5°; eine Stickstoffbestimmung ergab die angenommene Zusammensetzung.

0,20825 Grm. entwickelten bei 25° und 751 Mm. Bar. 21,4 Ccm., entsprechend 0,023567 Grm. oder 11,31 % N.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_8H_7Br_2O_4$	327	88,62	—
N_3	42	11,38	11,31
	369	100,00	

Um den Monoäthyläther des dibromirten Brenzkatechins zu erhalten, erhitzten wir das Diazonitrat mit Wasser. Das Verfahren bestand meist darin, dass wir die alkoholische Lösung desselben, wie dieselbe durch Einleiten von salpetriger Säure gewonnen worden war, nach dem Verdünnen mit dem zehnfachen Volum Wasser bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung am Rückflusskühler kochten. Der bei dieser Reaction neben harzigen Produkten entstehende ölartige Körper liess sich mit Wasserdämpfen übertreiben, wurde darauf mit Aether aufgenommen und nach dem Abdunsten desselben für sich destillirt.

Der Siedepunkt der Hauptmenge des farblosen Destillates lag bei 268°. Die aus der Darstellungsweise sich ergebende Zusammensetzung eines Dibrombrenzkatechinmonoäthyläthers wurde für diesen Körper durch die Analyse

jedoch nicht bestätigt, vielmehr deuteten die gefundenen Werthe darauf hin, dass ein

Dibromphenetol

entstanden war.

Es ergaben nämlich:

I. 0,202 Grm. Substanz 0,25275 Grm. CO_2 und 0,06 Grm. H_2O, entsprechend 34,12 % C und 3,29 % H.

II. 0,2495 Grm. lieferten 0,30875 Grm. CO_2 und 0,06775 Grm. H_2O, entsprechend 33,75 % C und 3,02 % H.

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.
C_8	96	34,29	34,12	33,75
H_8	8	2,86	3,29	3,02
Br_2	160	57,14	—	—
O	16	5,71	—	—
	280	100,00		

In der That wird die Verbindung, welche bei —10° flüssig bleibt, sowohl in der Kälte, wie in der Wärme von fixen Alkalien nicht gelöst.

Sie entsteht wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2\,C_8H_7Br_2ON_2 . NO_3 + 2\,H_2O = 2\,C_8H_8Br_2O + 2\,N_2 + O_2 + 2\,HNO_3$$

und hat muthmaasslich die Constitution:

$$C_6H_3 . OC_2H_5 . Br . Br.$$
$$(1)\quad (3)\quad (5)$$

Diese von der Regel abweichende Zersetzung des salpetersauren Dibromdiazophenetols durch Wasser ist nicht ohne Analogie. So beobachtete Wroblevsky[1]) die auf gleiche Weise sich vollziehende Bildung von Metadibrombenzol aus salpetersaurem Diazodibrombenzol, und derselbe[2]) fand an Stelle der erwarteten bromirten Kresole Metabromtoluol und Dibromtoluol (1.III.V) als Produkte der Einwirkung von Wasser auf die entsprechenden schwefelsauren Diazoverbindungen.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 1061.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **168**, 158 u. 190.

Der gleichen Erscheinung begegnen wir wieder bei den Derivaten des Tribromamidophenetols. Das

salpetersaure Tribromdiazophenetol,

welches auf dieselbe Art wie das salpetersaure Dibromdiazophenetol gewonnen wurde, krystallisirt in rhombischen Blättchen. Dieselben explodiren durch den Schlag mit dem Hammer nicht, verpuffen indessen sofort beim Erhitzen auf dem Platinblech. Nach einer Bestimmung im Röhrchen zersetzen sie sich bei 92°.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte das folgende Resultat:

0,33775 Grm. Substanz gaben bei 24° und 756 Mm. Bar. 28,5 Ccm., entsprechend 0,031767 Grm. oder 9,40 % N.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_8H_6Br_3O_4$	406	90,63	—
N_3	42	9,37	9,40
	448	100,00	

Die Zersetzung durch Wasser wurde in derselben Weise, wie oben, vorgenommen, jedoch destillirten wir das gebildete Oel nicht erst mit Wasserdämpfen über, mit denen es sehr leicht flüchtig ist, sondern schüttelten nach dem Erkalten das Produkt sofort mit Aether aus. Bei langsamem Verdunsten desselben krystallisirte das Oel in derben, farblosen Prismen, welche von geringen Spuren anhaftender Verharzung durch Pressen zwischen mit Alkohol befeuchtetem Fliesspapier leicht befreit werden konnten.

Dieselben wurden im Vacuum getrocknet und ergaben bei der Analyse Werthe, welche die Verbindung als ein

Tribromphenetol

erkennen liessen.

I. 0,3925 Grm. lieferten 0,39175 Grm. CO_2 und 0,077 Grm. H_2O, entsprechend 27,03 % C und 2,18 % H.

II. 0,30025 Grm. lieferten 0,29725 Grm. CO_2 und 0,0576 Grm. H_2O, entsprechend 26,99 % C und 2,13 % H.

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.
C_8	96	26,74	27,03	26,99
H_7	7	1,95	2,18	2,13
Br_2	240	66,85	—	—
O	16	4,46	—	—
	359	100,00		

Es war also auch hier die Reaction in einem anderen Sinne, nämlich nach der Gleichung:

$$2\,C_8H_6Br_2ON_2\,.\,NO_3 + 2\,H_2O = 2\,C_8H_8Br_2O + 2\,N_2 + O_2 + 2\,HNO_3$$

verlaufen.

Das Tribromphenetol verhält sich seiner Natur gemäss gegen Alkalien völlig indifferent. Es schmilzt bei 72,5° und ist destillirbar. Sein Dampf riecht angenehm aromatisch.

Ueber Bromphenetole liegt eine ältere Angabe[1]) vor, nach welcher Grimaux bei der Behandlung von Phenetol mit Brom ein bei 130° siedendes Monobromphenetol und ausserdem Krystalle erhielt, welche Dibromphenetol sein sollen. Wir haben uns durch ein vorläufiges Experiment davon überzeugt, dass die Bromirung des Phenetols in siedendem Eisessig einen ganz glatten Verlauf nimmt und werden versuchen, das auf einem Umwege gewonnene Di- und Tribromphenetol auch nach dieser Methode darzustellen.

Dresden, organ.-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 2, 714 (Corresp.).

Chemische Affinitätsbestimmungen;

von

Dr. Wilh. Ostwald,

Laborant am chemischen Cabinet der Universität Dorpat.

Fünfte Abhandlung.

Unter den vielen Beispielen, mittelst deren Guldberg und Waage in ihrer Schrift vom Jahre 1879[1]) die von ihnen 1867 aufgestellte Theorie der Massenwirkung prüfen und bestätigen, befindet sich eine Reihe von Versuchen über die Wechselwirkung zwischen Oxalsäure und Chlorcalcium, die im Anschluss an einen früher[2]) von mir bekannt gemachten Versuch von S. Wleugel in Christiania ausgeführt worden sind. Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den von der Theorie geforderten Werthen ist eine so befriedigende, dass ein Zurückkommen auf diesen Gegenstand überflüssig erscheint.

Durch den Verlauf meiner bisherigen Arbeiten über die Wechselwirkung fester und flüssiger Stoffe wurde ich indessen auf eine Reihe ähnlicher Bestimmungen geführt und war erstaunt zu sehen, dass dieselben keineswegs dem Guldberg-Waage'schen Gesetz in seiner einfachen Form entsprachen, sondern regelmässige und bedeutende Abweichungen zeigten. Weshalb diese von meinem Vorgänger nicht aufgefunden werden konnten, geht aus Folgendem hervor.

In der allgemeinen Gleichung des chemischen Gleichgewichts (a. a. O. S. 93) $k\frac{p}{q} = k_1\frac{p_1}{q_1}$, wo $p\,p_1\,q\,q_1$ die Massen der auf einander wirkenden Stoffe und $k\,k_1$ die Affinitätscoëfficienten sind, wird, wenn einer der Stoffe fest ist, der entsprechende Werth, etwa q_1, constant. Benutzen wir die Guldberg-Waage'sche Abkürzung $c = \frac{k}{k_1}\cdot q_1$, so haben wir

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 69 (1879).
[2]) Das. [2] **16**, 421 (1877).

$$c = \frac{P_1 q}{p}$$

oder

$$\frac{\text{Oxalsäure} \times \text{Chlorcalcium}}{\text{Salzsäure}} = \text{const.}$$

Nun haben Guldberg und Waage ihr Gesetz so geprüft, dass sie (auf eine nicht näher angegebene Weise) die Constante c ermittelten und, indem sie von bestimmten Anfangszuständen ausgingen, die Menge ξ des oxalsauren Kalks berechneten, welche sich zur Herstellung des chemischen Gleichgewichts ausscheiden musste. Ist P die ursprüngliche Menge der Salzsäure, P_1 die des Chlorcalciums, Q die der Oxalsäure, so gilt (a. a. O. S. 94):

$$\xi = \tfrac{1}{2}(P_1 + Q + c) - \sqrt{\tfrac{1}{4}(P_1 + Q + c)^2 + cP - P_1 Q}.$$

In unserem Falle ist ursprünglich keine Salzsäure vorhanden, also $P = 0$; die Menge des Chlorcalciums wird zur Einheit genommen, so dass

$$\xi = \tfrac{1}{2}(1 + Q + c) - \sqrt{\tfrac{1}{4}(1 + Q + c)^2 - Q}.$$

Wir differenziren nach c, um den Einfluss eines Fehlers in dieser Grösse zu erfahren:

$$\frac{d\xi}{dc} = \tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{4}\frac{1 + Q + c}{\sqrt{\tfrac{1}{4}(1 + Q + c)^2 - Q}}.$$

Setzen wir beispielsweise $Q = 1$ und $c = 0{,}02$ in runder Zahl, so folgt:

$$\frac{\partial \xi}{\partial c} = -2{,}4, \quad \partial \xi = -2{,}4\,\partial c,$$

d. h. jeder Fehler in c bringt den 2,4fachen in ξ mit sich. Da nun c den Werth 0,02 hat, ξ aber 0,87 unter obiger Annahme beträgt, so macht eine Aenderung von c um 0,01, die Hälfte seines Werthes, für ξ 0,024, also noch nicht drei Procent aus, oder c kann sich um 16 % ändern, ehe der bei solchen Versuchen zulässige Fehler von 1 % in der Bestimmung von ξ erreicht wird.

Es ist also offenbar, dass die besprochene Versuchsanordnung nicht zur Prüfung des Gesetzes der Massenwirkung geeignet ist. Viel zweckentsprechender ist es, anstatt die Mengen Kalkoxalat zu bestimmen, welche bei der Her-

stellung des chemischen Gleichgewichts ausgeschieden werden, umgekehrt die in der Lösung befindlichen Substanzmengen, welche sich im Gleichgewicht halten, zu ermitteln. Man gelangt dadurch zu einer Prüfung der oben (S. 487) aufgestellten Relation:

$$\frac{\text{Oxalsäure} \times \text{Chlorcalcium}}{\text{Salzsäure}} = \text{const.},$$

in der jede Aenderung der zu bestimmenden Grössen die Constante proportional ändert (Salzsäure kann = 1 gesetzt werden) oder, mit anderen Worten, jeder Analysenfehler einen gleich grossen procentischen Fehler der Constanten mit sich bringt: ein sehr günstiges Verhältniss zur Prüfung der fraglichen Constanz.

Arbeitet man mit Lösungen von bekanntem Gehalt, so lässt sich die Ermittelung der drei zu obigem Ausdruck gehörigen Grössen auf eine einzige analytische Operation zurückführen.

Die Anordnung der Versuche war die folgende. Fünf Cubikcentimeter Salzsäure von der Stärke HCl 0,4 (36,5 Grm. HCl in 0,4 L.) wurden mittelst einer feinen Pipette in ein 25 Ccm.-Kölbchen mit engem Halse gebracht, mit wechselnden Mengen Chlorcalcium-, resp. Oxalsäurelösung (zwischen 0,01 und 1 Aequivalent) versetzt und mit Wasser auf das Volum von 25 Ccm verdünnt. Diese Flüssigkeit führte ich in ein Proberöhrchen über, das in einem Wasserbade von 20° befindlich war und eine genügende Menge Kalkoxalat enthielt; nach einer halben Stunde filtrirte ich mittelst meines Druckfilters[1]) zwei Portionen von je zehn Cubikcentimeter ab.

Je nachdem die ursprüngliche Flüssigkeit Chlorcalcium oder Oxalsäure enthielt, war die weitere Behandlung verschieden. Im ersten Falle konnte die Menge des aufgelösten Kalkoxalats unmittelbar mit Chamäleonlösung (hundertstel normal) titrirt werden, im anderen Falle, wo die ursprünglich zugesetzte Oxalsäure unter Umständen das Hundertfache der Menge betrug, welche als Kalkoxalat gelöst wurde,

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 253 (1880).

war im Interesse der Genauigkeit ein anderes Verfahren erforderlich, das sich auf die Ermittelung des vorhandenen Kalks als Maass der gelösten Oxalatmenge bezog. Zu dem Ende wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, das entstandene Kalkoxalat abfiltrirt, ausgewaschen und gleichfalls mit Chamäleon titrirt. Durch directe Versuche habe ich mich überzeugt, dass sich auf diesem Wege ausserordentlich geringe Kalkmengen, wenige Milligramme, mit vollkommener Schärfe bestimmen lassen; der wahrscheinliche Fehler unter den von mir eingehaltenen Verhältnissen ist geringer als $^1/_{20}$ Milligramm.

Nennen wir nun x die nach der einen oder der anderen Methode bestimmte Menge des von der sauren Flüssigkeit gelösten Kalkoxalats, indem wir die ursprüngliche Salzsäuremenge = 1 setzen, so halten sich in der Flüssigkeit folgende Mengen das Gleichgewicht:

1) wenn m Chlorcalcium hinzugesetzt waren:

x Oxalsäure,
$m + x$ Chlorcalcium,
$1 - x$ Salzsäure;

2) wenn m' Oxalsäure hinzugesetzt waren:

x' Chlorcalcium,
$m' + x'$ Oxalsäure,
$1 - x'$ Salzsäure.

Ist das Guldberg-Waage'sche Gesetz gültig, so müssen die Ausdrücke:

$$\frac{x\,(m+x)}{1-x} \quad \text{und} \quad \frac{x'\,(m'+x')}{1-x'}$$

für alle zusammengehörigen Werthe von m und x denselben Werth annehmen; anderenfalls ist entweder das Gesetz selbst unrichtig, oder doch wenigstens der obige einfache Ansatz derselben, in welchem keine Rücksicht auf Nebenwirkungen genommen ist.

Ich habe nun ausser der eben beschriebenen Versuchsreihe eine vollkommen parallele mit Salpetersäure ausgeführt; ferner habe ich beide Reihen wiederholt, indem ich die Flüssigkeiten auf das Fünffache verdünnte; endlich habe ich alle

Bestimmungen nochmals bei 100° durchgeführt, so dass im Ganzen acht Versuchsreihen vorliegen, deren jede 16 bis 20 Doppelbestimmungen umfasst.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die gefundenen Zahlenwerthe. In der ersten Columne steht die Zusammensetzung der zur Reaction verwendeten Flüssigkeiten, in den drei folgenden sind die gelösten Mengen von Kalkoxalat in Procenten des Aequivalents der ursprünglichen Säuremenge (also der 100fache Werth der oben definirten Grösse x) angegeben, und waren unter I und II die direct gefundenen Zahlen, in der folgenden Reihe das Mittel. Die letzte Reihe giebt die Werthe von $\frac{x(m+x)}{1-x} = c$, welche nach der Guldberg'schen Theorie constant sein müssten, gleichfalls mit 100 multiplicirt.

Tab. I.

Salzsäure bei 20°. Verdünnung HCl = 2 Liter.

	I.	II.	Mittel.	c
$H_2Cl_2 + 1{,}00\ CaCl_2$	0,854	0,852	0,853	0,868
$H_2Cl_2 + 0{,}70\ CaCl_2$	1,050	1,044	1,047	0,752
$H_2Cl_2 + 0{,}50\ CaCl_2$	1,318	1,311	1,315	0,684
$H_2Cl_2 + 0{,}40\ CaCl_2$	1,555	1,547	1,551	0,655
$H_2Cl_2 + 0{,}30\ CaCl_2$	1,949	1,951	1,950	0,635
$H_2Cl_2 + 0{,}20\ CaCl_2$	2,610	2,604	2,607	0,605
$H_2Cl_2 + 0{,}15\ CaCl_2$	3,083	3,097	3,090	0,577
$H_2Cl_2 + 0{,}10\ CaCl_2$	3,905	3,890	3,898	0,564
$H_2Cl_2 + 0{,}05\ CaCl_2$	5,010	5,000	5,005	0,527
H_2Cl_2	6,802	6,860	6,831	0,500
$H_2Cl_2 + 0{,}05\ \bar{O}$	4,970	5,014	4,992	—
$H_2Cl_2 + 0{,}10\ \bar{O}$	3,788	3,950	3,869	—
$H_2Cl_2 + 0{,}20\ \bar{O}$	2,621	—	2,621	—
$H_2Cl_2 + 0{,}30\ \bar{O}$	1,932	1,970	1,951	—
$H_2Cl_2 + 0{,}50\ \bar{O}$	1,316	—	1,316	—
$H_2Cl_2 + 1{,}00\ \bar{O}$	0,833	—	0,833	—

$\bar{O}$ bedeutet Oxalsäure, $C_2O_4H_2$. Den Ausdruck $\frac{x(m'+x)}{1-x}$ habe ich aus später zu besprechenden Gründen für die Versuche mit Oxalsäurezusatz nicht berechnet.

Tab. II.

Salzsäure bei 20°. Verdünnung HCl = 10 Liter.

	I.	II.	Mittel.	c
$H_2Cl_2 + 1{,}00\ CaCl_2$	0,994	0,991	0,993	1,013
$H_2Cl_2 + 0{,}70\ CaCl_2$	1,278	1,272	1,275	0,921
$H_2Cl_2 + 0{,}50\ CaCl_2$	1,623	1,621	1,622	0,851
$H_2Cl_2 + 0{,}40\ CaCl_2$	1,919	1,897	1,908	0,815
$H_2Cl_2 + 0{,}30\ CaCl_2$	2,355	2,334	2,345	0,777
$H_2Cl_2 + 0{,}20\ CaCl_2$	3,124	3,100	3,112	0,742
$H_2Cl_2 + 0{,}15\ CaCl_2$	3,711	3,714	3,713	0,722
$H_2Cl_2 + 0{,}10\ CaCl_2$	4,593	4,581	4,587	0,701
$H_2Cl_2 + 0{,}05\ CaCl_2$	5,878	5,868	5,873	0,678
$H_2Cl_2 + 0{,}04\ CaCl_2$	6,189	6,164	6,177	0,676
$H_2Cl_2 + 0{,}03\ CaCl_2$	6,570	6,555	6,563	0,672
$H_2Cl_2 + 0{,}02\ CaCl_2$	6,934	6,905	6,920	0,664
$H_2Cl_2 + 0{,}01\ CaCl_2$	7,281	7,350	7,316	0,656
H_2Cl_2	7,751	7,759	7,755	0,652
$H_2Cl_2 + 0{,}05\ O$	5,880	5,864	5,872	—
$H_2Cl_2 + 0{,}10\ \overline{O}$	4,561	4,573	4,567	—
$H_2Cl_2 + 0{,}20\ \overline{O}$	3,108	3,104	3,106	—
$H_2Cl_2 + 0{,}30\ \overline{O}$	2,338	—	2,338	—
$H_2Cl_2 + 0{,}50\ \overline{O}$	1,628	1,616	1,622	—
$H_2Cl_2 + 1{,}00\ \overline{O}$	1,025	—	1,025	—

Tab. III.

Salzsäure bei 100°. Verdünnung HCl = 2 Liter.

	I.	II.	Mittel.	c
$H_2Cl_2 + 1{,}00\ CaCl_2$	9,46	9,61	9,54	115,5
$H_2Cl_2 + 0{,}70\ CaCl_2$	11,70	11,69	11,70	108,3
$H_2Cl_2 + 0{,}50\ CaCl_2$	13,67	13,59	13,63	100,4
$H_2Cl_2 + 0{,}40\ CaCl_2$	15,16	14,94	15,05	97,5
$H_2Cl_2 + 0{,}30\ CaCl_2$	16,53	16,57	16,55	92,3
$H_2Cl_2 + 0{,}20\ CaCl_2$	18,63	18,50	18,57	88,0
$H_2Cl_2 + 0{,}15\ CaCl_2$	19,50	19,61	19,56	84,0
$H_2Cl_2 + 0{,}10\ CaCl_2$	20,86	20,89	20,88	81,5
$H_2Cl_2 + 0{,}05\ CaCl_2$	22,51	22,33	22,42	79,2
H_2Cl_2	24,00	23,90	23,95	75,4
$H_2Cl_2 + 0{,}05\ \overline{O}$	22,39	22,34	22,37	—
$H_2Cl_2 + 0{,}10\ \overline{O}$	20,97	20,87	20,92	—
$H_2Cl_2 + 0{,}20\ \overline{O}$	18,33	18,48	18,41	—
$H_2Cl_2 + 0{,}30\ \overline{O}$	16,56	16,48	16,52	—
$H_2Cl_2 + 0{,}50\ \overline{O}$	13,52	—	13,52	—
$H_2Cl^2 + 1{,}00\ \overline{O}$	9,09	9,37	9,23	—

Tab. IV.

Salzsäure bei 100°. Verdünnung HCl = 10 Liter.

	I.	II.	Mittel.	c
$H_2Cl_2 + 1{,}00\ CaCl_2$	10,76	10,88	10,82	134,5
$H_2Cl_2 + 0{,}70\ CaCl_2$	13,00	12,98	12,99	123,9
$H_2Cl_2 + 0{,}50\ CaCl_2$	15,11	15,01	15,06	115,4
$H_2Cl_2 + 0{,}40\ CaCl_2$	16,58	16,60	16,59	112,6
$H_2Cl_2 + 0{,}30\ CaCl_2$	18,10	18,21	18,16	106,7
$H_2Cl_2 + 0{,}20\ CaCl_2$	20,36	20,36	20,36	103,2
$H_2Cl_2 + 0{,}15\ CaCl_2$	21,61	21,50	21,56	100,5
$H_2Cl_2 + 0{,}10\ CaCl_2$	22,76	—	22,76	96,5
$H_2Cl_2 + 0{,}05\ CaCl_2$	24,39	24,42	24,41	95,0
H_2Cl_2	26,18	26,15	26,17	92,8
$H_2Cl_2 + 0{,}05\ \overline{O}$	24,35	24,15	24,25	—
$H_2Cl_2 + 0{,}10\ \overline{O}$	22,80	22,82	22,81	—
$H_2Cl_2 + 0{,}20\ \overline{O}$	20,03	20,23	20,13	—
$H_2Cl_2 + 0{,}30\ \overline{O}$	17,94	—	17,94	—
$H_2Cl_2 + 0{,}50\ \overline{O}$	15,11	15,24	15,18	—
$H_2Cl_2 + 1{,}00\ \overline{O}$	10,85	10,85	10,85	—

Tab. V.

Salpetersäure bei 20°. Verdünnung HNO_3 = 2 Liter.

	I.	II.	Mittel.	c
$H_2N_2O_6 + 1{,}00\ CaN_2O_6$	0,988	0,976	0,982	1,001
$H_2N_2O_6 + 0{,}70\ CaN_2O_6$	1,245	1,253	1,249	0,901
$H_2N_2O_6 + 0{,}50\ CaN_2O_6$	1,540	1,534	1,537	0,805
$H_2N_2O_6 + 0{,}40\ CaN_2O_6$	1,847	1,827	1,837	0,783
$H_2N_2O_6 + 0{,}30\ CaN_2O_6$	2,270	2,263	2,267	0,749
$H_2N_2O_6 + 0{,}20\ CaN_2O_6$	2,951	2,930	2,941	0,695
$H_2N_2O_6 + 0{,}15\ CaN_2O_6$	3,540	3,504	3,522	0,676
$H_2N_2O_6 + 0{,}10\ CaN_2O_6$	4,362	4,321	4,342	0,646
$H_2N_2O_6 + 0{,}05\ CaN_2O_6$	5,567	5,513	5,540	0,618
$H_2N_2O_6$	7,255	7,268	7,262	0,569
$H_2N_2O_6 + 0{,}05\ \overline{O}$	5,514	5,494	5,504	—
$H_2N_2O_6 + 0{,}10\ \overline{O}$	4,365	4,300	4,333	—
$H_2N_2O_6 + 0{,}20\ \overline{O}$	2,914	2,920	2,917	—
$H_2N_2O_6 + 0{,}30\ \overline{O}$	2,168	2,191	2,180	—
$H_2N_2O_6 + 0{,}50\ \overline{O}$	1,532	1,512	1,522	—
$H_2N_2O_6 + 1{,}00\ \overline{O}$	0,980	—	0,980	—

Tab. VI.

Salpetersäure bei 20°. Verdünnung HNO_3 = 10 Liter.

	I.	II.	Mittel.	c
$H_2N_2O_6 + 1{,}00\ CaN_2O_6$	1,054	1,042	1,048	1,070
$H_2N_2O_6 + 0{,}70\ CaN_2O_6$	1,332	1,338	1,335	0,965
$H_2N_2O_6 + 0{,}50\ CaN_2O_6$	1,708	1,709	1,709	0,899
$H_2N_2O_6 + 0{,}40\ CaN_2O_6$	2,072	2,057	2,065	0,887
$H_2N_2O_6 + 0{,}30\ CaN_2O_6$	2,448	2,463	2,456	0,817
$H_2N_2O_6 + 0{,}20\ CaN_2O_6$	3,248	3,244	3,246	0,780
$H_2N_2O_6 + 0{,}15\ CaN_2O_6$	3,837	3,847	3,847	0,753
$H_2N_2O_6 + 0{,}10\ CaN_2O_6$	4,741	4,720	4,731	0,732
$H_2N_2O_6 + 0{,}05\ CaN_2O_6$	6,020	6,027	6,024	0,707
$H_2N_2O_6 + 0{,}04\ CaN_2O_6$	6,362	6,362	6,362	0,704
$H_2N_2O_6 + 0{,}03\ CaN_2O_6$	6,746	6,694	6,719	0,700
$H_2N_2O_6 + 0{,}02\ CaN_2O_6$	7,059	7,107	7,083	0,692
$H_2N_2O_6 + 0{,}01\ CaN_2O_6$	7,516	7,482	7,499	0,689
$H_2N_2O_6$	7,956	7,966	7,961	0,689
$H_2N_2O_6 + 0{,}05\ \overline{O}$	6,030	6,014	6,022	—
$H_2N_2O_6 + 0{,}10\ \overline{O}$	4,723	4,728	4,726	—
$H_2N_2O_6 + 0{,}20\ \overline{O}$	3,238	—	3,238	—
$H_2N_2O_6 + 0{,}30\ \overline{O}$	2,456	2,480	2,468	—
$H_2N_2O_6 + 0{,}50\ \overline{O}$	1,733	1,723	1,728	—
$H_2N_2O_6 + 1{,}00\ \overline{O}$	1,065	—	1,065	—

Tab. VII.

Salpetersäure bei 100°. Verdünnung HNO_3 = 2 Liter.

	I.	II.	Mittel.	c
$H_2N_2O_6 + 1{,}00\ CaN_2O_6$	10,65	10,18	10,12	124,0
$H_2N_2O_6 + 0{,}70\ CaN_2O_6$	12,23	12,18	12,21	114,3
$H_2N_2O_6 + 0{,}50\ CaN_2O_6$	14,21	14,21	14,21	106,3
$H_2N_2O_6 + 0{,}40\ CaN_2O_6$	15,68	15,66	15,67	103,4
$H_2N_2O_6 + 0{,}30\ CaN_2O_6$	17,13	17,01	17,07	96,9
$H_2N_2O_6 + 0{,}20\ CaN_2O_6$	18,86	19,03	18,95	91,1
$H_2N_2O_6 + 0{,}15\ CaN_2O_6$	20,25	20,12	20,19	89,0
$H_2N_2O_6 + 0{,}10\ CaN_2O_6$	21,52	21,26	21,39	85,4
$H_2N_2O_6 + 0{,}05\ CaN_2O_6$	23,07	22,80	22,94	83,2
$H_2N_2O_6$	24,63	24,40	24,52	97,7
$H_2N_2O_6 + 0{,}05\ \overline{O}$	23,02	23,07	23,05	—
$H_2N_2O_6 + 0{,}10\ \overline{O}$	21,53	21,28	21,41	—
$H_2N_2O_6 + 0{,}20\ \overline{O}$	18,88	18,76	18,82	—
$H_2N_2O_6 + 0{,}30\ \overline{O}$	16,77	17,16	16,97	—
$H_2N_2O_6 + 0{,}50\ \overline{O}$	14,13	14,05	14,09	—
$H_2N_2O_6 + 1{,}00\ \overline{O}$	9,90	9,80	9,85	—

Tab. VIII.

Salpetersäure bei 100°. Verdünnung HNO_3 = 10 Liter.

	I.	II.	Mittel.	c
$H_2N_2O_6 + 1{,}00\ CaN_2O_6$	10,88	10,85	10,87	135,2
$H_2N_2O_6 + 0{,}70\ CaN_2O_6$	12,97	12,96	12,97	123,6
$H_2N_2O_6 + 0{,}50\ CaN_2O_6$	15,20	15,32	15,26	117,5
$H_2N_2O_6 + 0{,}40\ CaN_2O_6$	16,53	16,43	16,48	111,4
$H_2N_2O_6 + 0{,}30\ CaN_2O_6$	18,24	18,06	18,15	106,8
$H_2N_2O_6 + 0{,}20\ CaN_2O_6$	20,34	20,28	20,31	102,7
$H_2N_2O_6 + 0{,}15\ CaN_2O_6$	21,53	21,60	21,57	100,6
$H_2N_2O_6 + 0{,}10\ CaN_2O_6$	22,92	22,87	22,90	97,7
$H_2N_2O_6 + 0{,}05\ CaN_2O_6$	24,31	24,20	24,26	93,7
$H_2N_2O_6$	25,99	26,09	26,04	91,7
$H_2N_2O_6 + 0{,}05\ \overline{O}$	24,20	24,35	24,28	—
$H_2N_2O_6 + 0{,}10\ \overline{O}$	22,45	22,53	22,49	—
$H_2N_2O_6 + 0{,}20\ \overline{O}$	20,00	20,12	20,16	—
$H_2N_2O_6 + 0{,}30\ \overline{O}$	18,12	18,14	18,13	—
$H_2N_2O_6 + 0{,}50\ \overline{O}$	15,38	15,07	15,23	—
$H_2N_2O_6 + 1{,}00\ \overline{O}$	11,22	11,06	11,14	—

Als erstes Resultat geht aus den vorstehenden Tabellen hervor, dass die erhaltenen Zahlen dem einfachen Guldberg-Waage'schen Gesetz nicht folgen, da die Werthe von c nicht constant, sondern regelmässig abnehmend sind. Das kann, wie erwähnt, zweierlei bedeuten: entweder die Ungültigkeit des Guldberg-Waage'schen Gesetzes überhaupt, oder die Nothwendigkeit, Nebenwirkungen zu berücksichtigen und in die Formel aufzunehmen.

Welcher Art sind nun diese Nebenwirkungen? Wir haben fünf Stoffe: Chlorcalcium, Oxalsäure, Salzsäure, Wasser und Kalkoxalat, und daher zehn Möglichkeiten der Wechselwirkung je zweier derselben, abgesehen davon, dass mehrere Nebenwirkungen gleichzeitig stattfinden können.

Von den zehn Combinationen zu zweien repräsentiren zwei, Chlorcalcium : Oxalsäure und Kalkoxalat : Salzsäure, die Hauptreaction, so dass acht Nebenreactionen bleiben. Die Möglichkeit der letzteren lässt sich aber stark einschränken.

Vergleicht man nämlich die Mengen Kalkoxalat, welche bei äquivalentem Ueberschuss von Chlor-

calcium (resp. Kalknitrat) und von Oxalsäure gelöst werden, so findet man sie in allen acht Tabellen gleich gross. Daraus folgt, dass die Function, welche die Abhängigkeit der Grösse x von der Menge des Chlorcalciums und der Oxalsäure darstellt, in Bezug auf die letzteren bei den Grössen symmetrisch sein muss, d. h. dass keine specielle, von der Natur der Stoffe abhängige Nebenwirkung vom Chlorcalcium oder von der Oxalsäure ausgehen kann. Da dies Resultat von Wichtigkeit ist, setze ich alle vergleichbaren Zahlen hierher.

Tab. IX. Salzsäure.

a. $HCl = 2$ Lit.; 20°.

m	$CaCl_2$	$\overline{O}$
0,05	5,005	4,992
0,10	3,898	3,869
0,20	2,607	2,621
0,30	1,950	1,951
0,50	1,315	1,316
1,00	0,853	0,833

b. $HCl = 10$ Lit.; 20°.

m	$CaCl_2$	$\overline{O}$
0,05	5,873	5,872
0,10	4,587	4,567
0,20	3,112	3,106
0,30	2,345	2,338
0,50	1,622	1,622
1,00	0,993	1,025

c. $HCl = 2$ Lit.; 100°.

m	$CaCl_2$	$\overline{O}$
0,05	22,42	22,37
0,10	20,88	20,92
0,20	18,57	18,41
0,30	16,55	16,52
0,50	13,63	13,52
1,00	9,54	9,23

d. $HCl = 10$ Lit.; 100°.

m	$CaCl_2$	$\overline{O}$
0,05	24,41	24,25
0,10	22,76	22,81
0,20	20,36	20,13
0,30	18,16	17,94
0,50	15,06	15,18
1,00	10,82	10,85

Tab. X. Salpetersäure.

a. $HNO_3 = 2$ Lit.; 20°.

m	CaN_2O_6	$\overline{O}$
0,05	5,540	5,504
0,10	4,342	4,333
0,20	2,941	2,917
0,30	2,267	2,180
0,50	1,537	1,522
1,00	0,982	0,980

b. $HNO_3 = 10$ Lit.; 20°.

m	CaN_2O_6	$\overline{O}$
0,05	6,024	6,022
0,10	4,731	4,726
0,20	3,246	3,238
0,30	2,456	2,468
0,50	1,709	1,728
1,00	1,048	1,065

c. $HNO_3 = 2$ Lit.; 100°.

m	CaN_2O_6	$\overline{O}$
0,05	22,94	23,05
0,10	21,39	21,41
0,20	18,95	18,82
0,30	17,07	16,97
0,50	14,21	14,09
1,00	10,12	9,85

d. $HNO_3 = 10$ Lit.; 100°.

m	CaN_2O_6	$\overline{O}$
0,05	24,26	24,28
0,10	22,90	22,49
0,20	20,31	20,16
0,30	18,15	18,13
0,50	15,26	15,23
1,00	10,87	11,14

Die Uebereinstimmung ist meist sehr befriedigend, indessen sind unzweifelhaft die durch directes Titriren erhaltenen Zahlen, die sich auf Chlorcalciumüberschuss beziehen, zuverlässiger als die parallelen, bei Oxalsäureüberschuss erhaltenen, weil bei letzteren durch die Fällung und Filtration eine Reihe von Fehlerquellen gegeben war, die sich namentlich bei den sehr kleinen, mit 1,00 Oxalsäure erhaltenen Werthen geltend machten. Aus diesem Grunde habe ich auch die Grösse c nur für die ersteren Zahlen berechnet.

Ist der oben gezogene Schluss gültig, dass vom Chlorcalcium, resp. Kalknitrat und von der Oxalsäure keine Nebenwirkung ausgehen kann, so bleiben nur noch die beiden Combinationen Salzsäure : Wasser und Kalkoxalat : Wasser übrig, denen diese zuzuschreiben wären.

Bei den angestellten Versuchen ändert in jeder Reihe das Verhältniss zwischen freier Salzsäure und Wasser in sehr geringem Maasse, etwa in dem Verhältnisse 10 : 11. Nun habe ich in einer früheren Abhandlung gezeigt, dass sehr beträchtliche Aenderungen des Verdünnungsgrades die lösende Wirkung der Salzsäure nur in geringem Maasse beeinflussen. Damit aber das mit 1,00 $CaCl_2$ erhaltene x einen Werth von c ergebe, der mit dem ohne Zusatz von $CaCl_2$ gefundenen übereinstimmt, müsste der Werth von x etwa auf die Hälfte reducirt werden. Eine Nebenwirkung zwischen Salzsäure und Wasser kann somit die gefundenen Abweichungen nicht erklären.

Es bleibt noch die Combination Kalkoxalat : Wasser übrig. Man könnte sich vorstellen, dass das Wasser Kalkoxalat zu lösen bestrebt ist und dadurch die Menge des-

selben in der Auflösung vergrössert. In der That kann man eine gewisse, wenn auch nicht eben sehr vollkommene Constanz von c erzielen, wenn man von jedem x eine bestimmte, constante Menge abzieht, welche als durch Wasser in Lösung gegangen anzusehen wäre. Was sich dieser Erklärung widersetzt, ist ausser der recht mangelhaften Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch der Widerspruch, dass in den Reihen mit fünffacher Wassermenge die abzuziehende Grösse nicht entsprechend grösser ist, sondern nahezu denselben Werth behält.

So ist auch dieser Ausweg abgeschnitten. Das Resultat scheint verhängnissvoll für die Guldberg-Waage'sche Theorie der Massenwirkung. Indessen wäre es voreilig, dieselbe als durch die vorstehenden Versuche und Erörterungen widerlegt anzusehen. Denn wenn ich auch für die Genauigkeit der ersteren bürgen kann, so kann ich es doch nicht für die Vollständigkeit der letzteren. Auch ist bei der Wechselwirkung fester und flüssiger Körper so viel Unerklärtes zu Tage gekommen — ich erinnere an die Steigerung der Wirkung einbasischer Säuren durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze —, dass es gegen die Regeln der Induction wäre, die Frage schon jetzt als abgeschlossen zu betrachten.

Möge es den verehrten Forschern, die bisher jede Experimentaluntersuchung im Sinne ihrer Theorie deuten konnten, auch bei der vorstehenden gelingen! Erst wenn diese Hoffnung fehl schlägt, wird es Zeit sein, aus dem vorliegenden Material eine neue Theorie zu entwickeln.

Dorpat, im August 1881.

Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers und der Harnsäure durch Alkalien bei der Brut-temperatur;

von

M. Nencki und N. Sieber.

Die Untersuchungen Radziszewski's[1]): „Ueber die Phosphorescenz der organischen und organisirten Körper" haben zu dem Ergebnisse geführt, dass diese Erscheinung ein langsamer Oxydationsprocess ist, und dass während des Leuchtens, wie überhaupt während jeder langsamen oder stürmischen Oxydation Spaltung der Sauerstoffmoleküle in Atome ($O_2 = O + O$) stattfindet. Als eine, wenigstens für die Phosphorescenz wesentliche Bedingung bezeichnete er sodann die alkalische Reaction der verbrennenden Materie.

Obgleich uns Organismen bekannt sind, wie z. B. Mycoderma vini, Mycoderma aceti und namentlich die Schimmelpilze, welche in relativ stark sauren Nährlösungen gerade sehr intensive Verbrennungen, also ebenfalls Spaltung der Sauerstoffmoleküle in Atome bewirken, so war es doch bei dem unleugbar günstigen Einfluss der alkalischen Reaction für die Oxydation gewisser organischer Substanzen, sowie aus dem Grunde, dass gerade die Gewebe höherer Thiere alkalisch reagiren, von Interesse, das Verhalten der Bestandtheile der thierischen Nahrungsstoffe oder Gewebe gegen verdünnte Alkalien bei der Bruttemperatur und Sauerstoffzutritt zu untersuchen.

In Folgendem wollen wir die Resultate der nach dieser Richtung hin angestellten Versuche mittheilen.

Wir begannen unsere Untersuchungen mit Traubenzucker, den wir uns zu dem Zwecke aus diabetischem Harn in reinem Zustande darstellten.[2]) 20 Grm. Dextrose wurden

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **203**, 305.

[2]) Wie schon Allihn (dies. Journ. [2] **22**, 48) angegeben hat, und wir es bestätigen können, sind die als chemisch reiner Traubenzucker von den renommirteren Fabriken bezogenen Präparate noch sehr mit

in 200 Ccm. Wasser gelöst, der Lösung 40 Grm. Kalihydrat zugesetzt nnd in einem lose mit Watte verschlossenen Kolben auf dem Wasserbade bei 35°—40° stehen gelassen. Nach kurzer Zeit bräunte sich die Lösung. Die braune Färbung nimmt in den nächsten Stunden an Intensität noch zu; nach mehrtägigem Stehen wird die Flüssigkeit wieder heller. Nach 24 Stunden ist der Zucker bis auf geringen Rest verschwunden. Die alkalische Flüssigkeit reducirt nur Spuren von Kupferoxyd zu Oxydul. Sie wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Die Extraction wurde so lange wiederholt, bis in den Aether nichts mehr überging. Die vereinigten Auszüge hinterliessen nach Verdunsten des Aethers einen sauren syrupösen Rückstand, der mit Zinkoxydhydrat gekocht ein krystallinisches Salz lieferte, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und analysirt, sich als das Zinksalz der Gährungsmilchsäure erwies.

0,2741 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren, bei 115° getrocknet, 0,0497 Grm. Krystallwasser oder 18,13 %.

0,2244 Grm. trockner Subst. gaben 0,075 Grm. Zn oder 26,83 %.

0,3015 Grm. Substanz, mit CuO verbrannt, gaben 0,1209 Grm. H_2O und 0,3286 Grm. CO_2, also 4,4 % H und 29,72 % C.

Der Zusammensetzung des gährungsmilchsauren Zinks, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$ entspricht ein Gewichtsverlust an Krystallwasser von 18,18 %, und das krystallwasserfreie Salz enthält 26,75 % Zn, 4,11 % H und 29,63 % C.

Obgleich der Zucker bis auf Spuren zersetzt war, so betrug die Ausbeute an Milchsäure in diesem Versuche nur 41 % von dem Gewichte des angewandten Zuckers. Bei wiederholtem Versuche überzeugten wir uns, dass dabei keine, wenigstens nicht in wägbaren Mengen, mit Wasserdämpfen flüchtige Säure entsteht. Wird noch die geringe Menge

---

Dextrin und Maltose vermengt. Es wäre sehr wünschenswerth, dass die käuflichen, mit diesem Prädikate bezeichneten Präparate wirklich solche wären; zumal jetzt die Darstellung chemisch reiner Dextrose nach der Vorschrift von Soxhlet (dies. Journ. [2] 21, 244) eine leichte und ergiebige Operation ist.

brauner amorpher Materien und Verlust abgezogen, so bleibt etwa die Hälfte des Zuckers, welche in anderer Weise zersetzt worden ist. Wird der saure Rückstand, nach vollständiger Extraction der Milchsäure durch Aether, mit Alkohol übergossen, so hinterbleibt der grösste Theil des schwefelsauren Alkalis krystallinisch und in die alkoholische Lösung geht ausser der im Ueberschuss zugesetzten Schwefelsäure noch eine syrupöse, nicht krystallisirende Säure über. Verdunstet man jetzt den Alkoholauszug auf dem Wasserbade bis zur Verjagung des Alkohols und kocht den Rückstand mit Wasser unter Zusatz von kohlensaurem Baryt, so geht in das Filtrat ein lösliches Barytsalz über, welches beim Eindampfen zu einem braunen Firniss eintrocknet und in Alkohol unlöslich ist. Ausser Milchsäure entsteht also hier noch eine zweite, in Aether unlösliche, in Alkohol lösliche Säure, deren Zusammensetzung festzustellen, uns aber bis jetzt nicht gelang.

Die Beobachtung, dass durch Einwirkung von Alkalien auf Zucker Gährungsmilchsäure entsteht, ist nicht neu. Hoppe-Seyler[1]) beschreibt, dass wenn ein Theil Traubenzucker mit dem halben Gewichtstheile Natronlauge von 1,34 spec. Gew. und dem gleichen Volum Wasser auf dem Wasserbade erwärmt wird, bei ungefähr 96° sehr heftige Reaction eintritt, wobei aus dem Zucker Milchsäure, wenig Brenzkatechin und andere schmierige Zersetzungsprodukte entstehen. Die Quantität der erhaltenen Milchsäure war nicht gross (10—20 % von dem Gewichte des angewandten Milchzuckers). Kurz darauf theilte Schützenberger[2]) mit, dass durch Erhitzen von Kandiszucker mit Barythydrat auf 150° bis 160° etwa 60 % Milchsäure entstehen. Neu ist dagegen die Beobachtung, dass schon bei der Bruttemperatur und in stark verdünnten Lösungen aus dem Zucker Milchsäure entsteht. Wir haben namentlich mit Rücksicht auf die Milchsäurebildung aus Zucker in lebenden Organismen über die Verdünnung der Lösungen, den relativen Alkaligehalt und

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 4, 346.
[2]) Bull. Soc. chim. 25, 289.

die Natur des zur Bildung der Milchsäure nothwendigen Alkalis Folgendes ermittelt.

Wie schon eingangs angegeben, werden alkalische 10proc. Zuckerlösungen, wobei das Verhältniss von Zucker zu Alkali wie 1:2 ist, bis auf geringe Mengen von unverändertem Zucker zersetzt, und, wie zu erwarten war, kann bei relativ stärkerem Alkaligehalt die Verdünnung viel grösser sein. 50 Grm. Traubenzucker, in 2,5 Liter Wasser gelöst, wurden durch Zusatz von 250 Grm. Kalihydrat innerhalb 20 Stunden zersetzt. In dem Maasse, als die Verdünnung stärker und der relative Alkaligehalt geringer wird, verläuft die Reaction viel langsamer, aber die Milchsäurebildung findet immer noch statt. Als 9 Grm. Traubenzucker, 9 Grm. Kalihydrat in 3 Liter Wasser gelöst, also nur 0,3% Lösung, bei 35—40° digerirt wurden, verschwand der Zucker erst am 10. Tage. In einem anderen Versuche, wo 20 Grm. Zucker, 10 Grm. Kali in einem Liter Wasser gelöst waren, ist der Zucker erst am 6. Tage verschwunden. In beiden Fällen wurde die Bildung der Gährungsmilchsäure durch Analyse des Zinksalzes constatirt.

Die Einwirkung des Alkalis auf die Dextrose ist in den ersten Stunden am intensivsten und nimmt später bedeutend ab. So enthielt eine Lösung von 10 Grm. Traubenzucker und 20 Grm. Kalihydrat in 200 Ccm. Wasser nach 5stündigem Stehen bei der Bruttemperatur nur noch 3,4 Grm. Zucker, mittelst der Fehling'schen Lösung bestimmt. Nach 24stündigem Stehen 0,77 Grm., nach 48 Stunden 0,4 Grm. und nach 72 Stunden 0,27 Grm. Doch war in letzterem Falle die minimale Menge nicht genau bestimmbar. Genau den gleichen Effect wie Kali hat Natronhydrat auf Zucker. Durch kohlensaure Alkalien hingegen, sowie Aetzammoniak wird bei der Bruttemperatur aus Zucker keine Milchsäure gebildet. Der Alkaligehalt dieser Lösung ist hier ohne jeden Einfluss. Als 5 Grm. Traubenzucker mit 100 Ccm. 10proc. Ammoniaks 3 Tage lang bei der Bruttemperatur digerirt wurden, erhielten wir keine Spur Milchsäure. 5 Grm. Traubenzucker mit 250 Ccm. 10proc. Sodalösung waren nach monatlichem Stehen bei der Bruttemperatur unverändert.

Durchaus anders verhalten sich organische Ammoniumbasen. Durch Digestion von Zucker mit Tetramethylammoniumoxydhydrat, sowie Neurin, in Verdünnungen, wie wir sie oben bei Kalihydrat beschrieben, erhielten wir ebenfalls Milchsäure. Diese beiden Basen sind demnach in ihrer Wirkung den fixen Alkalien gleich. Kreatinin, sowie Guanidin bilden dagegen aus Zucker keine Milchsäure. Aus 1,5 Grm. Traubenzucker mit 1,5 Grm. Kreatinin in 150 Ccm. Wasser gelöst, wurde nach 3wöchentlicher Digestion bei Bruttemperatur keine Milchsäure erhalten; desgleichen, als 2 Grm. Zucker mit 2 Grm. Guanidin in 50 Ccm. Wasser 2 Wochen lang digerirt wurden.

Nach den Untersuchungen Radziszewski's kann bei allen den organischen Verbindungen, welche in alkalischer Lösung phosphoresciren, das fixe Alkali durch Neurin oder eine Ammoniumbase ersetzt werden. Bezüglich der Phosphorescenz haben wir gefunden, dass auch das Guanidin sich ähnlich wie die fixen Alkalien verhält. Lophin leuchtet in alkoholischer Guanidinlösung genau so, wie in alkoholischen Kalilösungen. Dagegen in gesättigten alkoholischen Kreatininlösungen leuchtet Lophin, auch beim Erwärmen, gar nicht. Es können demnach organische Basen, wie das Guanidin, günstig für die Oxydation sein, ohne in ihrer sonstigen Wirksamkeit den fixen Alkalien gleich zu sein.

Verschieden vom Traubenzucker gegen Alkalien bei der Bruttemperatur ist das Verhalten der Zuckerarten von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Im Allgemeinen sind sie widerstandsfähiger. Während aber Milchzucker und Maltose durch Alkalien stark gebräunt und unter Bildung von Milchsäure zersetzt werden, wird Rohrzucker gar nicht verändert. 10 Grm. Rohrzucker mit 20 Grm. Natronhydrat in 500 Ccm. Wasser gelöst, sind nach dreiwöchentlichem Stehen bei der Bruttemperatur unverändert geblieben. Dagegen gaben 10 Grm. Milchzucker mit 500 Grm. 5proc. Kalilösung am 4. Tage bei der Trommer'schen Probe noch kaum merkliche Reduction. Am 5. Tage war der Zucker ganz verschwunden. Die Analyse des hieraus erhaltenen Zinklactates zeigte, dass die Säure Gährungsmilchsäure war. In allen Fällen war

die Ausbeute an Milchsäure hier geringer, als wie aus reiner Dextrose. Die nach Fudakowski's Vorschrift bereitete Galactose, mit Alkali digerirt, lieferte uns ebenfalls Gährungsmilchsäure. Mannit und Inosit werden bei der Brut-temperatur durch Alkalien nicht verändert. 2 Grm. Inosit mit 40 Ccm. 10proc. Kalihydrat 4 Wochen lang digerirt, lieferten keine Milchsäure und das unveränderte Inosit konnte wieder gewonnen werden. Auch Glycerin wird nicht verändert. Fettsäuren, wie Stearinsäure und Oelsäure, mit dem doppelten bis dreifachen Gewichte Alkalihydrat in 10proc. Lösung zeigten auch nach monatelangem Stehen an der Luft bei der Bruttemperatur keine merkliche Veränderung.

Ebenso sind Weinsäure und Milchsäure nach mehrwöchentlicher Digestion mit Alkali unverändert geblieben.

Proteïnsubstanzen (Caseïn, Gelatine) erleiden durch verdünnte Alkalien — 0,5—1proc. Lösungen — keine weitgehende Zersetzung. Erst nach tagelanger Digestion bei 40° oder bei Anwendung der 3—4fachen Menge von Alkali findet schwache NH_3-Entwicklung statt und die Eiweissstoffe gehen in peptonartige Materien über. Bildung von Leucin, Glykocoll und Tyrosin findet dabei nicht statt.

Harnsäure wird durch verdünnte Alkalien bei der Bruttemperatur rasch zersetzt. Es entsteht zunächst Uroxansäure, und bei längerer Digestion die Spaltungsprodukte der letzteren: Kohlensäure, Harnstoff und Glyoxalharnstoff. Schliesslich wird nur kohlensaures und oxalsaures Ammon erhalten. 5 Grm. Harnsäure, in 200 Ccm. 10proc. Kalilösung gelöst, verschwanden nach 5 Tagen. Ein grosser Ueberschuss an Alkalihydrat beschleunigt die Zersetzung nicht. 25 Grm. Harnsäure und 250 Grm. Kalihydrat wurden in einem Liter Wasser gelöst und bei der Bruttemperatur digerirt. Die Harnsäure ist hier erst nach 8 Tagen verschwunden. Auch in stark verdünnten Lösungen wird die Harnsäure in gleicher Weise zersetzt, nur dauert, ähnlich wie bei der Dextrose, der Process längere Zeit. Als 15 Grm. Harnsäure mit 15 Grm. Kalihydrat in 3 Liter Wasser gelöst, bei 35°

bis 40° stehen blieb, war die Harnsäure erst nach 13 Tagen verschwunden.

Man kann mit Leichtigkeit auf diese Weise grössere Quantitäten der bekanntlich von Strecker zuerst entdeckten Uroxansäure in kurzer Zeit bereiten. Sobald in einer herausgenommenen Probe durch Salzsäure nur noch wenig Harnsäure mehr ausfällt, wird die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, von der ausgeschiedenen Harnsäure abfiltrirt und auf dem Wasserbade bei 30°—40° bis zur beginnenden Krystallisation verdunstet. Beim Erkalten scheidet sich die Uroxansäure mit Krystallen des Alkaliacetates vermengt aus. Das letztere Salz kann durch Waschen mit wenig Wasser entfernt werden. Die schon sehr reine Uroxansäure haben wir in das Kalisalz übergeführt und daraus durch Salzsäure die freie Säure in reinem Zustande abgeschieden.

0,2687 Grm. Substanz gaben 0,2675 Grm. CO_2 und 0,0970 Grm. H_2O oder 27,15 % C und 4,048 % H.

0,1992 Grm. Substanz gaben 48 Ccm. N-Gas bei 16° und 702 Mm. Bar. oder 25,96 % N.

Die Uroxansäure: $C_5H_8N_4O_6$

	enthält:	Gefunden:
C	27,27 %	27,15 %
H	3,64 „	4,04 „
N	25,44 „	25,96 „

Aus unseren Versuchen geht hervor, dass mit Ausnahme von einigen Zuckerarten und Harnsäure, alle anderen Substanzen, mit denen wir experimentirten, nur wenig oder gar nicht verändert wurden; nicht die kohlensauren Alkalien, sondern die Alkalihydroxyde sind es, welche, alsdann allerdings in sehr verdünnten Lösungen, die Spaltungen bewirken. Die Frage, ob in den lebenden Organismen die Milchsäurebildung aus Zucker durch Alkali geschieht, wird natürlich noch lange unentschieden bleiben. Die im Thierkörper vorwiegend vorkommende ist die Paramilchsäure. Wir haben mehr als zwanzig Krystallwasser- und Zinkbestimmungen ausgeführt und bei Anwendung verschiedener Zuckerarten, sowie Verdünnungen, besonders auf die Bildung der Para-

milchsäure geachtet. Da das paramilchsaure Zink in Wasser leichter löslich ist, so wurden die zweiten und dritten Krystallisationen aus den Mutterlaugen der ersten Krystallisation des Zinksalzes analysirt. In allen Fällen erhielten wir nur Gährungsmilchsäure.

Der uns widerstrebenden Annahme freier Alkalien in lebenden Geweben kann entgegengehalten werden, dass in den Zellen der Magendrüsen freie Salzsäure gebildet wird. Da die Ammoniumbasen aus Zucker Milchsäure bilden und das Neurin ein Bestandtheil des in allen lebenden Zellen vorkommenden Lecithins ist, so könnte man vermuthen, dass das Neurin an der Milchsäurebildung in lebendigen Organismen betheiligt ist. Auf den Einwand Hoppe-Seyler's[1]), „dass es bis jetzt noch Niemandem geglückt ist dieses Zersetzungsprodukt des Lecithins frei im Organismus aufzufinden," bemerken wir, dass unseres Wissens die wenigsten Organismen daraufhin untersucht wurden und Resultate der Untersuchungen todter Gewebe nicht maassgebend für die chemischen Processe in lebenden Zellen sein können. — Mineralsäuren, auch in concentrirterer Lösung (10 %), verändern Dextrose bei der Bruttemperatur nicht.

Die Bildung der Uroxansäure aus Harnsäure beruht auf gleichzeitiger Hydratation und Oxydation:

$$C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + O = C_5H_6N_4O_6.$$

Inwiefern bei der Zersetzung des Traubenzuckers durch Alkalien Oxydationen stattfinden, lässt sich nicht entscheiden, da dabei ausser Milchsäure andere, noch nicht näher charakterisirte Produkte entstehen. Unsere Versuche bestätigen die in der Chemie schon häufig gemachte Beobachtung, dass, ob eine organische Verbindung durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt, resp. der Sauerstoff activ dabei wird, dies vor Allem von der molecularen Structur der betreffenden Verbindung abhängig ist. Für die Oxydationen im Thierkörper sind die Alkalien jedenfalls nicht das Wesentliche. In den lebendigen Zellen müssen organische, stark reducirende Verbindungen gebildet werden, welche, vielleicht

[1]) Physiologische Chemie S. 995.

unter gleichzeitiger Zersetzung durch Hydratation, sich direct mit dem molecularen Sauerstoff verbinden und ihn dabei in Atome spalten. Eine solche Substanz ist z. B. nach den Untersuchungen Hüfner's[1]) unter den Eiweissstoffen das Fibrin, welches schon durch den atmosphärischen Sauerstoff unter Bildung von Kohlensäure oxydirt wird. Bei unseren Versuchen, wo wir zunächst die Rolle der Alkalien bei den Oxydationen kennen lernen wollten, wurde von den alkalischen Lösungen aus der Luft ausser Sauerstoff auch noch Kohlensäure absorbirt. Wir haben deshalb nicht gleichzeitig auch die Frage entscheiden können, ob in einigen unserer Versuche, wie z. B. mit Dextrose, Fettsäuren, Caseïn und Gelatine, mehr oder weniger atmosphärischer Sauerstoff unter Bildung von Kohlensäure und Wasser verzehrt wurde. Die Beantwortung dieser Frage soll der Gegenstand unserer nächsten Publication werden.

Bern, im September 1881.

Mittheilungen aus dem landwirthschaftlich-physiologischen Institut der Universität Leipzig.

I. Ueber die quantitative Bestimmung von freien Säuren in pflanzlichen und thierischen Fetten;

von

F. Stohmann.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes in fetten Oelen ist von Burstyn[2]) eine Methode angegeben worden, welche sich durch rasche und leichte Ausführbarkeit auszeichnet und wahrscheinlich aus diesem Grunde sich in verschiedenen

[1]) Dies. Journ. [2] 11, 43.

[2]) Zeitschr. analyt. Chem. 11, 283.

Laboratorien eingebürgert hat, ohne aber jemals einer Controle auf ihre Zuverlässigkeit unterworfen worden zu sein.

Nach derselben wird das Oel mit seinem gleichen oder doppelten Volum Alkohol von 90° kräftig durchgeschüttelt, die Gesammtmenge der freien Säuren soll dabei in die alkoholische Flüssigkeit übergehen, während das in der Ruhe sich abscheidende Oel vollkommen säurefrei ist. Man hat daher nur einen aliquoten Theil der alkoholischen Flüssigkeit auf acidimetrischem Wege zu untersuchen, um den Säuregehalt des Oeles zu finden.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung eines Maschinenöles wandte ich diese Methode an. 100 Ccm. oder 91,03 Grm. des Oeles wurden mit 100 Ccm. Alkohol von 96° im Scheidetrichter bis zur Emulsionsbildung durchschüttelt, darauf stehen gelassen, bis sich das Oel von der alkoholischen Lösung getrennt hatte, worauf je 20 Ccm. der letzteren nach Zusatz eines Tropfens neutralisirter Rosolsäurelösung mit Barytwasser titrirt wurden.

Titer des Barytwassers 1 Ccm. = 4,98 Mgrm. Na_2O.

Verbrauch für 20 Ccm. a) 2,4 Ccm. BaO
b) 2,4 „ „
c) 2,5 „ „
d) 2,5 „ „

Also Verbrauch für 80 Ccm. 9,8 Ccm. BaO
Oder „ „ „ 100 „ 12,25 „ „

Hiernach würde der Säuregehalt von 100 Ccm. Oel 61 Mgrm., oder von 100 Grm. Oel 67 Mgrm. Na_2O entsprechen.

Nach anderen zuverlässigen Methoden untersucht zeigte sich aber, dass das fragliche Oel einen Säuregehalt besass, welcher durch 153 Mgrm. Na_2O pro 100 Grm. Oel neutralisirt wurde. Die Burstyn'sche Methode hatte daher nicht die Hälfte der anwesenden Säure angezeigt, und es musste folglich das einmal mit Alkohol ausgeschüttelte Oel noch eine beträchtliche Menge von Säure zurückhalten. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung vollkommen. Bei der zweiten Behandlung mit Alkohol gab das Oel an diesen eine Säuremenge ab, welche pro 100 Grm. einer Menge von 37 Mgrm. Na_2O entsprach. Auch hierdurch war das Oel nicht

an Säure erschöpft, sondern lieferte beim dritten Ausschütteln noch eine Säuremenge, deren Aequivalent 23 Mgrm. Na_2O war.

Bei der dreimaligen Behandlung mit Alkohol von 96° war eine Säuremenge ausgezogen, die pro 100 Grm. Oel 67 + 37 + 23 = 127 Mgrm. Na_2O entsprach, während schon beim ersten Ausschütteln 153 Mgrm. hätten gefunden werden müssen.

Die Methode Burstyn's ist daher völlig unbrauchbar, seine Angabe, dass das Oel durch einmaliges Ausschütteln mit Alkohol säurefrei erhalten werde, ist unrichtig.

Durch diese Beobachtung wurde das Interesse erweckt, das Verhalten säurehaltiger Oele gegen Alkohol einem weiteren Studium zu unterziehen. Es wurde dazu ein käufliches Rüböl verwandt, und es war beabsichtigt, dieses so lange mit Alkohol wiederholt auszuschütteln, bis der Rückstand säurefrei geworden. Der Alkohol wurde, um Burstyn's Vorschrift zu genügen, durch Zusatz von Wasser auf die Stärke von 90° gebracht. Der doppelt rectificirte Alkohol besass eine schwach saure Reaction, zu deren Neutralisation pro 100 Ccm. 1,12 Mgrm. Na_2O erforderlich war. Letztere Zahl ist überall als Correction bei den gefundenen Werthen in Abzug gebracht.

100 Ccm. oder 91,073 Grm. Oel hatten einen Säuregehalt, welcher 360 Mgrm. Na_2O entsprach. Bei sechs auf einander folgenden Ausschüttelungen wurden erhalten:

1.	89,95	Mgrm. Na_2O
2.	64,72	„ „
3.	46,35	„ „
4.	34,44	„ „
5.	25,52	„ „
6.	19,71	„ „
	280,69	Mgrm. Na_2O

Das rückständige Oel wurde dann endlich noch auf seinen Säuregehalt geprüft und es ergab sich, dass dasselbe, auf 100 Ccm. berechnet, noch 82,88 Mgrm. Na_2O sättigen konnte. Die successiv ausgezogenen Mengen von Säure zu der im

Rückstand verbliebenen hinzugerechnet ergaben in Summa 363,57 Mgrm. Na_2O, während 360 Mgrm. hätten gefunden werden müssen, also eine Uebereinstimmung, wie sie nicht besser gewünscht werden könnte.

Vergleicht man die extrahirten Mengen der Säure mit den bei der jedesmaligen Extraction vorhandenen Säure, wobei letztere = 100 gesetzt wird, so erhält man folgende Reihe:

1.	25
2.	24
3.	23
4.	22
5.	21
6.	20

Diese Zahlen zeigen auf das deutlichste, dass eine Erschöpfung eines säurehaltigen Oeles mittelst Alkohol von 90° unmöglich ist, dass vielmehr schliesslich ein Zustand eintreten muss, bei welchem das Oel an den Alkohol keine Säure mehr abgiebt.

Wenn aber die Anziehungskräfte des Oels zu den Fettsäuren so gross sind, so ist es andererseits wahrscheinlich, dass ein an Säure armes Oel auch aus alkoholischen Säurelösungen Säure aufnehmen könne. Die Richtigkeit dieser Vermuthung ist durch den Versuch erwiesen.

50 Ccm. einer Lösung von Stearinsäure in 90° Alkohol, welche zur Neutralisation 112 Mgrm. Na_2O bedurften, wurden mit 50 Ccm. des sechsmal mit Alkohol ausgeschüttelten Oeles wie früher vermischt. Der Säuregehalt der Flüssigkeit betrug nachher 44 Mgrm. Na_2O. Die 50 Ccm. Oel hatten daher aus der alkoholischen Stearinsäurelösung den Säurewerth von 68 Mgrm. Na_2O aufgenommen.

Ganz gleich verhielt sich ein an Säure armes Olivenöl. 100 Ccm. Stearinsäure = 224 Mgrm. Na_2O mit 100 Ccm. Olivenöl geschüttelt, entsprachen nach dem Schütteln noch 107 Mgrm. Na_2O. Es war vom Oel der Lösung eine Säuremenge entzogen, welche 117 Mgrm. Na_2O zu sättigen vermochte.

Aus allen Versuchen geht hervor, dass bei der Wechselwirkung von säurehaltigem Oel und Alkohol und andererseits

von säurehaltigem Alkohol und Oel Affinitätsgrössen zur Geltung kommen, die ihren Einfluss nach der einen oder der anderen Seite geltend machen, je nach dem Vorwiegen des einen oder des anderen Körpers, derart, dass einem säurehaltigen Oel durch Alkohol von 90° ein bestimmter Betrag an Säure, aber niemals die Gesammtmenge derselben entzogen werden kann, während umgekehrt ein säurearmes Oel aus alkoholischer Säurelösung Säure aufnimmt.

Eine andere Methode zur Bestimmung des Säuregehaltes in Fetten ist von Franz Hofmann[1]) beschrieben. Sie besteht in einer Titrirung der ätherischen Fettlösung mit alkoholischer Natronlösung. Diese bietet vollständige Sicherheit zur Erlangung richtiger Resultate, ist aber mit einer Unbequemlichkeit verbunden, der geringen Haltbarkeit der alkoholischen Alkalilösung, welche eine tägliche Erneuerung der Titerflüssigkeit erforderlich macht. Vielfache Versuche haben uns ergeben, dass sich die alkoholische Alkalilösung sehr wohl durch eine wässrige und speciell durch Barytwasser ersetzen lässt, wenn man letzteres im Verein mit starkem Alkohol auf das Oel wirken lässt. Hiernach gestaltet sich die Ausführung folgendermaassen:

Etwa 10 Grm. Oel werden mit 100 Ccm. Alkohol von 96°, dessen Säuregehalt vorher ermittelt ist und als Correctionszahl in Rechnung gestellt wird, in einem Kölbchen stark durchschüttelt; starre Fette werden vor dem Zusatz des Alkohols in wenig Aether gelöst. Der Flüssigkeit fügt man ein paar Tropfen neutralisirte Rosolsäurelösung zu und titrirt mit Barytwasser (etwa 7 Grm. Barythydrat auf 1 Liter) bis zur Rothfärbung. Letztere verschwindet bei kräftigem Umschütteln sofort wieder, indem der Alkohol neue Mengen von Säure aus dem Oele aufnimmt. Man fügt nun vorsichtig kleine Mengen von Barytwasser zu, bis schliesslich der letzte Tropfen bei starkem Umschütteln bleibende Rothfärbung erzeugt. Den Säuregrad kann man selbstverständlich in irgend

---

[1]) Beiträge zur Anatomie und Physiologie als Festgabe Carl Ludwig zum 15. October 1874 gewidmet.

beliebiger Form bezeichnen, in seinem Aequivalent an Natron Na_2O, an Kalihydrat KOH, an Schwefelsäure H_2SO_4, oder wie immer man will.

Folgende Bestimmungen mögen als Belege für die Genauigkeit der Methode dienen:

Barytwasser A. Titer: 1 Ccm. = 4,98 Mgrm. Na_2O.

8,827 Grm. Maschinenöl erforderten 2,7 Ccm. BaO = 13,45 Mgrm. Na_2O = **0,152** Proc.

8,485 Grm. desselben erforderten 2,65 Ccm. BaO = 13,2 Mgrm. Na_2O = **0,156** Proc.

8,595 Grm. desselben erforderten 2,70 Ccm. BaO = 13,45 Mgrm. Na_2O = **0,156** Proc.

Barytwasser B. Titer: 1 Ccm. = 1,488 Mgrm. Na_2O.

8,748 Grm. desselben Oeles erforderten 8,8 Ccm. BaO = 13,0944 Mgrm. Na_2O = **0,150** Proc.

Kalihydrat (Hofmann's Methode). Titer: 1 Ccm. = 1,777 Mgrm. Na_2O.

8,626 Grm. desselben Oeles erforderten 7,4 Ccm. KOH = 13,1498 Mgrm. Na_2O = **0,152** Proc.

8,459 Grm. desselben Oeles erforderten 7,5 Ccm. KOH = 13,3275 Mgrm. Na_2O = **0,158** Proc.

Olivenöl. Erste Sorte.

9,041 Grm. erforderten 9,0 Ccm. Barytwasser B = 13,392 Mgrm. Na_2O = 0,148 Proc.

9,000 Grm. erforderten 9,1 Ccm. Barytwasser B = 13,5408 Mgrm. Na_2O = 0,151 Proc.

9,197 Grm. erforderten nach Hofmann's Methode 8,3 Ccm. KOH = 14,7491 Mgrm. Na_2O = 0,160 Proc.

8,474 Grm. erforderten nach Hofmann's Methode 7,5 Ccm. KOH = 13,3275 Mgrm. Na_2O = 0,157 Proc.

Olivenöl. Zweite Sorte.

9,034 Grm. erforderten 8,8 Ccm. Barytwasser B = 13,0944 Mgrm. Na_2O = 0,145 Proc.

9,208 Mgrm. erforderten 8,4 Ccm. Barytwasser B = 12,4992 Mgrm. Na_2O = 0,136 Proc.

Rüböl.

8,790 Grm. erforderten 23,3 Ccm. Barytwasser B = 34,6504 Mgrm. Na_2O = 0,394 Proc.

8,854 Grm. erforderten 23,6 Ccm. Barytwasser B = 35,1168 Mgrm. Na_2O = 0,396 Proc.

Sechsmal mit Alkohol ausgeschütteltes Rüböl.

8,952 Grm. erforderten 5,4 Ccm. Barytwasser B = 8,0352 Mgrm. Na_2O = 0,0898 Proc.

9,009 Grm. erforderten 5,6 Ccm. Barytwasser B = 8,3328 Mgrm. Na_2O = 0,0925 Proc.

Leipzig, October 1881.

II. Ueber den Gehalt der thierischen nnd pflanzlichen Fette an freien Fettsäuren;

von

Dr. v. Rechenberg.

Die im hiesigen Institut angestellten, demnächst zur Veröffentlichung gelangenden calorimetrischen Untersuchungen der thierischen und pflanzlichen Fette machten in verschiedenen Fällen eine Untersuchung der Reinheit und Frische des Materials nothwendig, wofür als bestes Kriterium die Bestimmung des Gehaltes an freien Fettsäuren angesehen werden konnte, welche auf titrimetrischem Wege leicht nnd exact auszuführen ist.

Da die gewonnenen Resultate hinsichtlich der Pflanzenfette mit den Angaben von König, Kiesow und Aronheim und ebenso mit denen von v. d. Becke, dass die Pflanzenfette im Gegensatz zu den thierischen Fetten grossentheils aus freien Fettsäuren beständen, wenig übereinstimmten, so wurde ich zu einer eingehenden Untersuchung dieser Frage angeregt, um so mehr, da dieselbe physiologischerseits immerhin einiges Interesse beansprucht.

Was zuerst die thierischen Fette anbetrifft, so wurde von Fr. Hofmann[1]) durch Untersuchungen von Menschenfett verschiedener Leichen festgestellt, dass frisches Fett schon freie Fettsäuren enthält, jedoch in sehr minimalen

---

[1]) Physiologische Beiträge. Festschrift zu Ludwig's Jubiläum, S. 134.

Mengen. Seine Bestimmungen ergaben, dass je 100 Grm. Menschenfett 0,004 Grm., 0,087 Grm. und 0,001 Grm. Kalihydrat neutralisirten. Eine Ausnahme hiervon machte das Fett von Fettlebern, in welchem er in vier verschiedenen Proben einen Fettsäuregehalt, entsprechend 1,249 Grm., 1,776 Grm., 2,022 Grm. und 1,626 Grm. Kalihydrat auf 100 Grm. Fett, fand.

Einen gleich niedrigen Werth, wie Hofmann für Menschenfett, erhielt ich für Schweinefett und für Rindsfett:

für Schweinefett 0,008 Grm. Kalihydrat und
für Rindsfett 0,001 Grm. Kalihydrat auf 100 Grm. Fett.

Das Fett wurde aus frischem, noch blutwarmen Fettgewebe bei 50° ausgelassen.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dass das in den thierischen Fettgeweben enthaltene Fett ein Neutralfett ist, mit verschwindend kleinen Mengen freier Fettsäuren.

So geringe Werthe, wie hier beobachtet, finden sich aber nur in ganz frischen Fetten; nach kurzem Verweilen ausserhalb des Körpers beginnt bereits eine Zersetzung unter Freiwerden von Fettsäuren. Auch entstehen, wie von Fr. Hofmann beobachtet ist, beim Schmelzen der Fette schon bei 100° saure Zersetzungsprodukte. Diese beiden Ursachen müssen die Resultate von Analysen, bei denen hierauf nicht Rücksicht genommen ist, beeinflussen, so z. B. die folgenden, welche deshalb nur in soweit Beachtung verdienen, als sie zeigen, dass der wahre Gehalt an freien Fettsäuren ein geringerer sein muss, als die Zahlen angeben.

J. Koettstorfer[1]):

Fett vom			Pferd.		Mensch.	
Schwein.	Hammel.	Rind.	Kamm-fett.	Nieren-fett.	pannic. adipos.	Nieren-fett.
0,174	0,073	0,062	—	—	—	—
0,067	—	—	—	—	—	—
0,219	—	—	—	—	—	—

v. Rechenberg:

0,132	0,204	0,184	0,110	0,114	0,076	0,114

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17, 160. 1878.

Hinsichtlich der Pflanzenfette hatten J. König, J. Kiesow und B. Aronheim[1]) aus einer Reihe von Glycerinbestimmungen gefolgert, dass die Pflanzenfette vorwiegend aus freien Fettsäuren beständen, denn sie fanden:

in Olivenöl	2,01 %	Glycerin
„ Leinöl	5,20 „	„
„ Cocosnussfett	2,24 „	„
„ Maisfett	6,46 „	„
„ Haferfett	2,80 „	„
„ Roggenfett	1,30 „	„
„ Candlenussfett	3,01 „	„
„ Wickensamenfett	1,60 „	„

während zur Neutralisation der in Frage kommenden Fettsäuren etwa 8—10 % Glycerin erforderlich wären.

Dasselbe bestätigte im Wesentlichen v. d. Becke[2]); nur fallen seine Zahlen etwas höher aus, indem er nachwies, dass die Bleiverseifung, welche König, Kiesow und Aronheim angewendet hatten, ungenügend sei und nur die Kaliverseifung nach Hehner zum Ziele führe. Seine Bestimmungen ergaben:

in der Butter	10,59 %	Glycerin
im Salz	7,84 „	„
„ Schmalz	8,27 „	„
„ Cacaofett	5,99 „	„
„ Olivenöl	6,41 „	„
„ Rüböl	4,58 „	„
„ Leinöl	6,20 „	„

Wären diese Angaben richtig, so müsste der Gehalt an freien Fettsäuren einen wesentlichen Unterschied zwischen den thierischen und Pflanzenfetten bilden. Jedoch sind Glycerinbestimmungen nicht gerade geeignet, weitere Schlüsse zweifellos daraus abzuleiten, besonders nicht in diesem Falle, wo eine einfache Titration schnell und exact zum Ziele geführt hätte.

Wie von den thierischen Fetten liegt auch von verschie-

---

[1]) Landw. Versuchsstat. 17, 1, 1874, und J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. Berlin, Jul. Springer, 1880, II. Theil, S. 248.

[2]) Zeitschr. analyt. Chem. 19, 291 (1880).

denen Pflanzenfetten eine Anzahl von Titrationen der freien Fettsäuren vor, ausgeführt von Fr. Hofmann, von J. Koettstorfer, von Stohmann und von mir. Dieselben können aber zur Beantwortung vorliegender Frage nur einen geringen Werth beanspruchen, da das Material käuflich bezogen, also Darstellungsart, Reinigungsart und Alter noch mit in Rechnung kommen.

Um einen Entscheid zu bringen, ob und wie viel freie Fettsäuren die Pflanzenfette enthalten, musste ich bei der Untersuchung naturgemäss alle Momente auszuschalten suchen, welche das Resultat irgendwie hätten in Frage stellen können. Ich stellte daher die Fette im Laboratorium dar, und zwar durch Extraction der Samen mittelst Petroleumäther. Alkohol und Aether konnten nicht verwendet werden, theils aus dem Grunde, weil beide, wie schon Fr. Hofmann gefunden hatte, einen nicht unbedeutenden Säuregrad besitzen, der nach der Neutralisation nach einigen Minuten wieder bemerkbar wird, theils auch, weil ich sonst fürchten musste, fremde Säuren aus den Samen mit in Lösung zu erhalten.

Etwa 30 Grm. Samen wurden mit Bimssteinpulver fein verrieben und mit ca. 60 Ccm. Petroleumäther kalt ausgezogen. Das Filtrat, je nach dem Fettgehalte der Samen 4—7 Grm. Fett enthaltend, wurde in zwei dem Volum nach bestimmte Theile getheilt, wovon in dem einen nach Zusatz von 100 Ccm. bis 150 Ccm. neutralisirtem Alkohol die freie Säuremenge direct titrimetrisch bestimmt wurde, während von dem anderen Theile, nach Abdunsten des Petroleumäthers bei 100°, der Fettrest gewogen wurde, um dadurch den Fettgehalt der ersten Petroleumätherlösung zu erhalten. Bimssteinpulver und Petroleumäther reagirten neutral.

Das Material zu meinen Untersuchungen erhielt ich aus dem hiesigen landwirthschaftlichen Institut. Es ist theils der Samensammlung, theils diesjährigen und vorjährigen Ernten der Versuchsfelder, theils direct den Versuchsfeldern des Institutes vor der Erntezeit entnommen.

Zur Erklärung der folgenden Tabelle diene noch Folgendes:

Die Zahlen drücken die Kalihydratmenge aus, welche 100 Grm. Fett zu neutralisiren vermögen. Die Versuchsreihen 1, 2 und 3 beziehen sich auf ein und denselben Samen von ein und demselben Felde. Die Samen der Reihen 1 und 2 wurden noch grün geerntet und zwei bis fünf Tage zum Trocknen aufbewahrt, dann enthülst und zur Hälfte sofort zur Untersuchung genommen, deren Resultate Reihe 1 angiebt. Raps- und Leindottersamen waren noch grün mit theilweise gelblicher Färbung, und der Rübsensamen gelblich grün mit schon beginnender Bräunung. Der Rest dieser Samen, Reihe 2, wurde in offener Schale aufbewahrt und 3 bis 4 Wochen später zusammen mit den Samen der Reihe 3 untersucht, welch' letztere im Zustande der Gelbreife von Seiten des landwirthschaftlichen Instituts geerntet, und nachdem sie auf dem Felde die volle Reife erlangt hatten, ausgedroschen waren; ausgenommen die beiden Mohnvarietäten, welche bis zur Todreife auf dem Felde standen.

	Samen diesjährig. 1.	2.	3.	vorjährig.	5—7 jährig.	über 10 jährig.
Rübsen, Brassica rapa	0,133	0,074	0,036	0,087	0,205	—
Raps, Brassica Napus	2,137	0,138	0,032	0,087	0,542	—
Leindotter, Camelina sativa	2,070	—	0,324	0,313	0,676	—
Lein, Linum usitatissimum	—	0,445	0,053	0,167	0,425	—
Oelrettig, Raphanus sativus chin.	—	—	0,142	—	—	2,58
Mohn, Papaver somniferum, blauer	—	—	(0,743)	0,557	—	2,06
weisser	—	—	(0,913)	—	—	—

Zur Vergleichung gebe ich noch die Untersuchungen käuflicher Oele, ebenso bezogen auf 100 Grm. Oel und ausgedrückt in Kalihydrat.

	Rüböl.	Olivenöl.	Mohnöl.	Leinöl.	Ricinusöl.	Cocosnussöl.
Hofmann	0,750	0,350	0,955	0,515	0,663	0,956
„	—	0,370	—	—	—	—
Köttstorfer	0,864	—	—	—	—	—
Stohmann	0,651	0,254	—	—	—	—
„	—	0,231	—	—	—	—
v. Rechenberg	1,321	0,449	0,416	0,347	—	—

Vorstehende Daten lehren Folgendes:

Zuerst sehen wir aus den in der Reihe 3 enthaltenen Bestimmungen, welche sich auf die reifen frischen Samen beziehen, dass der Gehalt der Fette an freien Fettsäuren sehr gering ist. Die Unterschiede dieser Zahlen einzig und allein auf wesentliche Eigenthümlichkeiten der verschiedenen Pflanzenspecies zurückzuführen, ist aus später zu erörternden Gründen nicht statthaft, zum wenigsten müssen die hohen Werthe für die beiden Mohnarten von vornherein ausgeschieden werden, denn in Folge andauernd nasser Witterung hatte ein Theil der Samen, und zwar vom weissen Mohn mehr als vom blauen, schon geringe Keime getrieben, deren Trennung von den ungekeimten Samen mir nur unvollständig gelang. Immerhin registrire ich hier die Thatsache, dass durch Keimung freie Fettsäuren entstehen. So erklärt sich ungezwungen der höhere Fettsäuregehalt des weissen Mohns gegenüber dem blauen und so die höheren Werthe des diesjährigen Mohns gegenüber dem vorjährigen.

Eine Bestimmung der freien flüchtigen Fettsäuren in den Samen dieser Reihe ergab für Rübsen 0,004 Grm. Kalihydrat und für Raps 0,003 Grm. Sie wurde in der Weise ausgeführt, dass das Petroleumätherextract auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrome destillirt und im Destillat nach Zusatz von neutralisirtem Alkohol die Säuremenge titrirt wurde.

Interessante Resultate giebt ferner die Vergleichung der Reihen 1 bis 3, welche ein rapides Verschwinden der freien Fettsäuren in den Samen zeigen.

Aus den Reihen 1 und 3 erfahren wir, dass der unreife Samen bedeutend grössere Säuremengen enthält als der reife, und aus den Reihen 1 und 2, dass in unreif geerntetem Samen trotz Loslösung von der Pflanze noch chemische Umsetzungen vor sich gehen, welche unter Abnahme des Gehaltes an flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren in einer weiteren Bildung von Neutralfetten bestehen, denn

Raps (Reihe 1) bedurfte pro 100 Grm. Fett zur Neutralisation
seiner flüchtigen Fettsäuren 0,093 Grm. Kalihydrat
seiner nicht-flüchtigen 2,044 „ „

Raps (Reihe 2)	für flüchtige Fettsäuren erforderlich	0,037	Grm.	Kalihydrat
„	nicht-flüchtige	0,101	„	„
Raps (Reihe 3)	„ flüchtige Fettsäuren	0,003	„	„
„	nicht-flüchtige	0,029	„	„

In völligem Einklang mit dieser Deutung steht eine Beobachtung von A. Schischkin[1]), welcher in genau dem gleichen Falle an Leinsamen eine Zunahme des Oelgehaltes constatiren konnte.

Die weiteren Versuchsreihen lehren nur die fortschreitende Zersetzung der Neutralfette in den längere Zeit aufbewahrten Samen, die erklärlicher Weise geringer sein muss als in den gleichalterigen gelagerten Oelen.

Aus den vorliegenden Beobachtungen erhalten wir ein klares Bild über die physiologische Stellung der freien Fettsäuren in den Oelsamen.

Wenn wir sehen, wie die freien Fettsäuren mit dem Reifen der Samen mehr und mehr bis zu einem Minimum verschwinden, um dann während des Keimungsprocesses von Neuem zuzunehmen, so müssen wir erkennen, dass dieselben nicht als Reservestoffe gleich den Neutralfetten aufzufassen sind, wie es aus den Bestimmungen von König und v. d. Becke hätte gefolgert werden müssen, sondern dass sie nur Uebergangs- resp. Zersetzungsstufen repräsentiren. Weiter müssen wir schliessen, da sie eine Function allgemeiner Lebenserscheinungen der Pflanze und Samen darstellen, dass ihre Menge für den reifen Samen ein und derselben Art variabel sein muss, je nach dem Zeitpunkte der Ernte und den Witterungseinflüssen auf den nachreifenden Samen. Sehr wahrscheinlich werden ausgedehntere Untersuchungen auch geringe Unterschiede im Fettsäuregehalt für einzelne Samenarten feststellen können, denn ich möchte annehmen, dass eine stark abweichende Zusammensetzung der Neutralfette auf die Art und Grösse des Zerfalls und der Bildung letzterer von Einfluss ist.

Das Hauptresultat meiner Versuche kurz zusammengefasst, lautet:

---

[1]) Landwirthsch. Versuchsst. 15, 128 (1872).

Die Fette der Oelsamen, ebenso wie die in den thierischen Fettgeweben abgelagerten Fette sind Neutralfette und enthalten nur Spuren freier, nicht-flüchtiger und flüchtiger Fettsäuren, welche die Uebergangs- resp. Zersetzungsstufen der Neutralfette repräsentiren.

Sämmtliche analytische Bestimmungen wurden nach der in vorstehender Arbeit beschriebenen Modification der Methode von Hofmann ausgeführt, welche sich für alle in Wasser unlösliche Glieder der Fettsäurereihe vortrefflich bewährt.

Eine weitere Untersuchung zeigte jedoch, dass die titrimetrische Methode für Propionsäure und Caprinsäure weniger genaue Resultate liefert und für die dazwischen liegenden Glieder (die Versuche wurden mit Buttersäure, Capron- und Caprylsäure angestellt) in gewöhnlicher Weise unanwendbar ist, gleichgültig, ob die Titerflüssigkeit aus Alkalien oder alkalischen Erden besteht, und gleichgültig ferner, ob erstere in wässriger oder alkoholischer Lösung angewendet werden, und zwar aus dem Grunde, weil die Alkali- und alkalischen Erdsalze dieser Säuren in Wasser, Alkohol und Alkohol-Aethergemisch (wenn alkoholische Alkalilösung auf die ätherische Fettlösung gelassen wird) mit stark alkalischer Reaction löslich sind. Die Enderscheinung bei der Titration ist vollständig undeutlich, der Uebergang der sauren zur alkalischen Reaction und ebenso umgekehrt ein ganz allmählicher.

Dass der minimale Gehalt der Pflanzenfette und der in den thierischen Fettgeweben enthaltenen Fette an diesen Säuren die Genauigkeit der Titration nicht alterirt, ist erklärlich. Wohl aber macht sich ihr Einfluss bei den Butteruntersuchungen nach der Hehner'schen Methode mit der Modification von Dupré geltend, nach welcher die in Wasser löslichen fetten Säuren titrirt werden, so dass schwer zu entscheiden ist, ob die abweichenden Resultate der Bestimmungen von Heintz[2]), Reichert[3]), Medicus und Sche-

[1]) The pharm. journ. and tranact. 3. sér. No. 320, S. 131 (1876).
[2]) Zeitschr. analyt. Chem. 17, 160 (1878).
[3]) Das. 18, 68 (1879).

rer[1]) und von Perkins[2]) wirklich in der verschiedenen Zusammensetzung des Butterfettes oder nicht vielmehr in der Ungenauigkeit der Methode ihre Erklärung finden.

Leipzig, im October 1881.

Blumenlese modern-chemischer Aussprüche.

(Mitgetheilt von H. Kolbe.)

21.

„Der einzige Unterschied zwischen unorganischen und „organischen Körpern besteht darin oder beruht darauf („oder beruht darauf" ist doch wohl überflüssig! H. K.), dass die „letzteren Kohle enthalten, während die ersteren kohlefrei „sind (Wislicenus, Lehrb. der anorganischen Chemie S. 3). —

Der Schüler, welcher jene Worte liest, wird die Beschreibung von Schmiedeeisen, Stahl und zumal von Gusseisen in Wislicenus' Lehrbuche der organischen Chemie suchen! — Niemand zählt zudem die Kohlensäure zu den organischen Verbindungen, auch Wislicenus selbst nicht.

22.

„Wir nennen Radikal den bei einer bestimmten „Zersetzung gerade unangegriffenen Rest. Wir re„serviren aber dabei gewöhnlich den Namen Radikal ganz „besonders für die Reste, bei welchen wir nicht bei allzu ein„fachen und zu häufig vorkommenden Metamorphosen ein „weiteres Zerfallen beobachten."

„Die Radikale sind also nicht etwa in den bestehenden „Verbindungen enthaltene in sich fester zusammenhängende „Atomgruppen, vielmehr nur Reste, die bei gewissen Re„actionen unangegriffen bleiben, die aber deshalb nicht an sich „unveränderlich sind, vielmehr bei anderen Metamorphosen „selbst eine weitere Spaltung erleiden können."

„Es sind die Reste, bei welchen wir in den gerade an„zustellenden Betrachtungen einhalten, von deren Zusammen-

---

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 19, 159 (1880).

[2]) Das. 19, 237 (1880).

„gesetztsein und etwaigen Zersetzungen wir für den Augen-
„blick absehen und die wir deshalb als den Elementen ana-
„log betrachten."

„Danach ist es auch einleuchtend, dass in einer und
„derselben Verbindung verschiedene Radikale angenommen
„werden können, je nachdem man die eine oder die andere
„Metamorphose der Betrachtung und Vergleichung unter-
„zieht; je nachdem man die eine oder die andere Analogie
„will hervortreten lassen; je nachdem man die Betrachtungen
„weit oder weniger weit ausdehnt." (Kekulé's Lehrbuch I, 146 und 147.)

Kekulé hat in obigen Sätzen über eine der Cardinalfragen der organischen Chemie, nämlich über das, was wir als Radikal anzusehen haben, sein Glaubens- resp. Meinungsbekenntniss ausgesprochen, damit zugleich auch von der Höhe seines Wissens und der Tiefe seines Denkens Zeugniss gegeben. — Die Wichtigkeit der Sache und die Bedeutung, welche Kekulé nicht blos als Experimentator hat, sondern welche ihm auch als theoretisirendem Chemiker beigelegt wird, fordern zu einer Beleuchtung und Analyse jener Aussprüche auf. Der erste derselben lautet:

„Wir nennen Radikal den bei einer bestimmten Zersetzung gerade unangegriffenen Rest." Es sind in dieser Definition zunächst zwei Worte, nämlich „bestimmt" und „gerade", welche dem Leser die Frage abnöthigen, was sie bedeuten. Was sollen wir unter einer „bestimmten" Zersetzung verstehen? und was ist ein „gerade unangegriffener Rest"? Wenn wir Chlorbenzoyl mit Alkohol in Berührung bringen, so entstehen Chloräthyl und Benzoëäther. Das ist sicher eine bestimmte (keine unbestimmte) Zersetzung, aber welches ist der gerade unangegriffene Rest? Ein solcher ist hier offenbar gar nicht vorhanden, denn sowohl das Benzoyl wie Chlor und ebenso auch das Aethyl, bleiben bei jenem Process nicht unangegriffen. Das Benzoyl, welches mit Chlor verbunden war, findet sich, nach der Zersetzung, durch Sauerstoff mit dem Aethyl copulirt, wird also bei dem Zersetzungsprocess vom Sauerstoff ebenso angegriffen, wie das Aethyl vom Chlor.

Kekulé hat vielleicht sagen wollen: „Wir nennen Radikal den bei einer chemischen Zersetzung unzersetzt bleibenden Rest. Aber die eine wie die andere Definition ist nicht stichhaltig.

Wenn Salicylsäure durch Erhitzen in Kohlensänre und Carbolsäure zerfällt, so ist das, um Kekulé's Worte zu gebrauchen, doch unzweifelhaft eine „bestimmte Zersetzung“ und ebenso wird Jedermann zugeben, dass die Produkte: Kohlensäure und Carbolsäure, „unangegriffene Reste“ eben dieser Zersetzung sind. Niemand aber wird die Kohlensäure und Carbolsäure darum für Radikale halten; eben so wenig den unangegriffenen Rest, welchen die Essigsäure bei einer bestimmten Zersetzung liefert, das Methan.

Wie man sieht, hat Kekulé bei Aufstellung jener Definition die Sache sich nicht überlegt; er würde mit gleichem Rechte den Ausspruch thun können:

„Ein bei einer bestimmten Zersetzung gerade unangegriffener Rest ist kein Radikal.“

Was ist denn nun aber ein Radikal? Kekulé hat offenbar gefühlt, dass es angemessen sei, jene Definition zu präcisiren, und fügt derselben deshalb folgenden Satz hinzu:

„Wir reserviren aber **dabei** (wobei? H. K.) gewöhnlich den Namen Radikal ganz besonders für die Reste, **bei** welchen wir nicht **bei** allzu einfachen und zu häufig vorkommenden Metamorphosen ein weiteres Zerfallen beobachten.“

War jene Definition von „Radikal“ mangelhaft und nicht zutreffend, so ist dieser Zusatz, abgesehen von der schülerhaften Fassung desselben, ganz unverständlich. Welche Metamorphosen unter den allzu einfachen und zu häufig vorkommenden Metamorphosen etwa gemeint sind, ist nicht einmal zu errathen! — Das Nämliche gilt von dem zweitfolgenden Satze:

„Es (d. h. Radikale) sind die Reste, bei welchen wir in den gerade (was bedeutet hier **gerade?** H. K.) anzustellenden Betrachtungen einhalten, von deren Zusammengesetztsein und etwaigen Zersetzungen wir für den Augenblick absehen und die wir deshalb als den Elementen analog betrachten.“

Ich frage Herrn Kekulé, wie hat man zu verfahren, um in gerade anzustellenden Betrachtungen bei Resten einzuhalten, von deren Zusammengesetztsein und etwaigen Zersetzungen wir für den Augenblick absehen etc.?

Ich sitze mit Freunden beim Wein und stelle über denselben grade Betrachtungen an, halte aber, wie Kekulé vorschreibt, mit diesen Betrachtungen bei den Resten ein, welche in den Flaschen verblieben sind, indem ich von deren Zusammengesetztsein (ich supponire Kunstwein!) und etwaigen Zersetzungen (Oxydation zu Essig) für den Augenblick absehe, und die ich deshalb als den Elementen (des Naturweins!) analog betrachte. Habe ich nun, nachdem ich so verfahren bin, jene Reste für die Radikale des Weins zu halten? — Zweifellos, wenn Kekulé's Anleitung Sinn hätte.[1])

Kekulé hat das Wort Radikal, nachdem es eine Zeit lang durch Dumas und Gerhardt, den Erfinder der Reste, in den Bann gethan war, wieder hervorgeholt und mit der Erklärung von dem Banne entlastet: der grösste Fortschritt der Typentheorie und der theoretischen Ansichten überhaupt sei die Aufnahme der Radikale in die Typen (Lehrbuch I, S. 90). Das klingt ganz schön; aber wer genauer zusieht, begreift sofort, dass Kekulé mit diesem Ausspruch den Leser täuscht, dass das, was er Radikal zu nennen beliebt, gar kein Radikal, sondern ein beliebiger Rest ist, welcher übrig bleibt, wenn von einer Grösse etwas subtrahirt wird. Sagt er ja selbst (Lehrbuch I, S. 146): „Wir nennen Radikal den bei einer bestimmten („beliebigen"? H. K.) Zersetzung gerade unangegriffenen Rest."

Hätte Kekulé statt: „der grösste Fortschritt der Typentheorie ... ist die Aufnahme der Radikale in die Typen" gesagt, „der grösste Fortschritt ... ist die Aufnahme der Reste in die Typen", so würde der, welcher in einem Radikal etwas anderes und mehr sieht, als einen beliebigen Rest, von seinem Standpunkt aus Nichts dagegen zu erinnern haben,

---

[1]) Niemand wird behaupten, dass diese harmlose Travestie Kekulé's Recept für Handhabung der Reste an Unklarheit und Unverständlichkeit überbiete.

und es Kekulé überlassen können, diesen Satz vor seinen Jüngern zu vertheidigen.

Den gleichen, zur Täuschung führenden Missbrauch treibt Kekulé mit dem Worte: „chemische Constitution", welches er in einem ganz anderen Sinne gebraucht, als Berzelius, der dasselbe in die Wissenschaft eingeführt hat, in einem Sinne, den das Wort gar nicht hat.

Constitution heisst: „Verfassung". Berzelius nannte die Erforschung der chemischen Constitution der Verbindungen die zur Zeit höchste Aufgabe unserer Wissenschaft und meinte damit die Erforschung der näheren Bestandtheile der Verbindungen und deren Functionen in derselben, d. i. ihrer Verfassung; Kekulé missbraucht den Namen „Constitution" in dem Grade, dass er mit Erforschung derselben dem Chemiker etwas Unmögliches zumuthet; er nennt Constitution die Art der Lagerung der Atome im Molekül (Lehrbuch I, S. 57).

Es liegt für den jungen unerfahrenen Chemiker ein grosser Reiz darin, zu meinen, dass er durch Malen von Bildern auf dem Papiere nach Kekulé's Vorzeichnungen an der Erforschung der räumlichen Lagerung der Atome im Molekül Theil nehme, und dass er, Kekulé's Vorspiegelungen Glauben schenkend, man gewinne damit eine Vorstellung von der chemischen Constitution der Verbindungen, die Aufgabe spielend zu lösen vermöge, welche Berzelius nicht blos als eine der höchsten, sondern auch der schwierigsten Probleme unserer Wissenschaft auffasste.

23.

58. „Chemische Gleichungen. Durch die chemischen „Formeln lassen sich auch (auch? H. K.) alle chemischen „Processe nach Art und Qualität ihrer Ingredienzien und „Produkte veranschaulichen" (Wislicenus, Lehrbuch der anorganischen Chemie, S. 43).

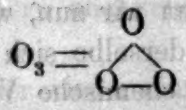
„Die zweite allotrope Modification des Sauerstoffs ist „das Ozon" (Wislicenus, Lehrbuch der anorgan. Chemie, S. 72). — Ich habe bis jetzt gemeint, und weiss auch noch

nicht anders, als dass nur eine allotropische Modification des Sauerstoffs, eben das Ozon, dargestellt und bekannt ist.[1])

„Eine zu allen (? H. K.) Versuchen vollkommen aus-
„reichende Ozonmenge (d. i. Menge von Ozon. H. K.) lässt
„sich auch durch langsame Oxydation des Phosphors dar-
„stellen. Man bringt letzteren in kleinen, unter Wasser
„frisch zerschnittenen Stücken noch feucht auf den Boden
„grosser Glasgefässe und lässt dieselben, mit Glasplatten
„bedeckt, für (? H. K.) etwa 2 Stunden ruhig stehen. Nach
„dieser Zeit entleert man die Phosphorstückchen etc.“ (Wislicenus, Lehrbuch der anorgan. Chemie, S. 74.) —

Man entleert die Flasche, nicht die Phosphorstückchen! (H. K.)

„Drei zweiwerthige Sauerstoffatome werden dadurch,
„dass ein jedes von ihnen mit beiden andern (sic! H. K.)
„je einwerthig verbunden ist, zu einem Molekül Ozon zu-
„sammentreten können: d. h.



Wislicenus, Lehrbuch der anorganischen Chemie, S. 76.).

„Indessen ist das Wasserstoffgas in der Sonnenatmo-
„sphäre nicht gleichmässig vertheilt, sondern es steigt an
„einzelnen, oft schnell wechselnden Stellen derselben in **un-**
„geheuren, mit **fabelhafter** Geschwindigkeit **auflohenden**
„riesigen Flammen aus dem Sonnenkörper empor.“ (Wislicenus, Lehrbuch der anorganischen Chemie, S. 91.)

„Das Stickstoffgas, N_2, ist die einzige **Form** (? H. K.),
„in welcher der Stickstoff im freien Zustande auftritt.“ —
(Wislicenus, Lehrbuch der anorgan. Chemie, S. 146.)

24.

„Eine chemische Verbindung ist eine Aneinanderlage-
„rung stofflich verschiedener Atome. Die Salzsäure z. B.
„enthält Chlor und Wasserstoff; und es kann für zusammen-

[1]) Vergl. übrigens S. 528. No. 26.

„gesetzte Körper überhaupt nicht bezweifelt werden, dass „ein Molekül mindestens zwei Atome enthält. Auch „bei den einfachen (d. h. jetzt noch unzerlegten Körpern) „besteht, wie nachher gezeigt werden wird, die geringste frei „existirende Menge (das Molekül) aus mehreren Atomen. „Die Moleküle der einfachen Körper unterscheiden sich also von denen der zusammengesetzten dadurch, dass sie aus „einer Aneinanderlagerung gleichartiger Atome bestehen, „während bei den zusammengesetzten Körpern ungleichartige „Atome zu einem Molekül vereinigt sind.“ (Kekulé, Lehrbuch I, S. 97.)

Diese vier Sätze geben aufs Neue den Beweis von Kekulé's Unvermögen, klar zu denken und das Gedachte verständlich durch Worte auszudrücken.

Kekulé will in jenen vier Sätzen sagen, dass das Molekül einer chemischen Verbindung durch Aneinanderlagerung von Atomen entsteht, und dass nicht nur die Atome heterogener, sondern auch die homogener Elemente sich zu Molekülen vereinigen. Sehen wir nun, wie ungeschickt und unbeholfen, ja wie falsch derselbe sich ausdrückt.

Erster Satz: „Eine chemische Verbindung ist eine Aneinanderlagerung stofflich verschiedener Atome.“

Dieser Satz enthält zwei grobe Fehler: Eine chemische Verbindung ist nicht eine Aneinanderlagerung von Atomen, sondern, wie wir uns vorstellen, durch Aneinanderlagerung derselben entstanden, also Produkt der Aneinanderlagerung. — Ferner: Nicht nur stofflich verschiedene Atome, wie Kekulé hier ausspricht, sondern auch die Atome stofflich gleicher Körper, wie er im dritten Satze selbst sagt oder sagen will, vereinigen sich zu Molekülen.

Zweiter Satz: „Die Salzsäure z. B. enthält Chlor und Wasserstoff; und es kann für zusammengesetzte Körper überhaupt nicht bezweifelt werden, dass ein Molekül mindestens zwei Atome enthält.“

Abgesehen von der unlogischen Verbindung der beiden Satzhälften durch das Wort „und“, meine ich, dass Niemand bezweifelt, dass ein zusammengesetzter Körper zusammengesetzt ist. Dennoch hält Kekulé es für nöthig, hier aus-

drücklich hervorzuheben, dass ein zusammengesetztes Ding aus mindestens zwei Theilen besteht, und meint diese Wahrheit dadurch noch besonders bekräftigen zu müssen, dass er die Worte: „Molekül mindestens zwei Atome“ gesperrt drucken lässt.

Dritter Satz: „Auch bei den einfachen (d. h. jetzt noch unzerlegten Körpern) besteht, wie nachher gezeigt werden wird, die geringste frei existirende Menge (das Molekül) aus mehreren Atomen.“

Dieser Ausspruch, auf einen concreten Fall angewandt, wird lauten: *Auch beim Wasserstoff besteht das Molekül Wasserstoff aus mehreren Atomen Wasserstoff!* — Kekulé will sagen: „Auch stofflich gleichartige Atome verbinden sich zu Molekülen“ —.

Letzter Satz: „Die Moleküle der einfachen Körper unterscheiden sich also (**also?** H. K.) von denen der zusammengesetzten dadurch, dass sie aus einer Aneinanderlagerung gleichartiger Atome bestehen (sic! H. K.), während bei den zusammengesetzten Körpern ungleichartige Atome zu einem Molekül vereinigt sind“ —.

Kekulé hat sich hier wieder einmal nicht deutlich ausgedrückt, und nicht alle Fälle reiflich erwogen. — Zu welcher Art von Molekülen gehört z. B. Cyan, CN.CN? Cyan ist ein zusammengesetzter Körper, aber es sind in ihm doch gleichartige (gleichnamige) Atome, je zwei Atome Kohlenstoff und Stickstoff zu einem Molekül verbunden! Derselbe hat vielleicht sagen wollen: „Wir unterscheiden Moleküle zunächst zweierlei Art: Die einen, z. B. H.H, bestehen aus Atomen gleichnamiger, die andern, z. B. H.Cl, aus Atomen ungleichnamiger Körper. — Eine andere Art von Molekülen besteht aus, den unzerlegbaren Atomen ähnlich sich verhaltenden Atomgruppen, welche wir zusammengesetzte Radikale nennen. Auch diese sind zweierlei Art, die einen enthalten gleichnamige zusammengesetzte Radikale zu einem Molekül verbunden, z. B. CN.CN, $CH_3.CH_3$, die andern sind aus ungleichnamigen Radikalen zusammengesetzt, von denen das eine ein elementares Atom sein kann: z. B. $CH_3.C_6H_5$ oder CH_3.CN oder H.CN.

25.

„Bei noch anderen Reactionen richtet sich der doppelt „gebundene Sauerstoff gewissermaassen auf, um in einfache „Bindung zu treten. Er bindet dann in der Regel ein H-„Atom der einwirkenden Substanz, während der Rest der-„selben sich an die durch partielle Lösung des Sauerstoffs „disponibel werdende Kohlenstoff-Verwandtschaft bindet.“ (Kekulé, Chemie der Benzolderivate, Bd. II, S. 69; 1880.) Der Rest der einwirkenden Substanz bindet sich an die disponibel werdende Kohlenstoff-Verwandtschaft! — Welch' horribeles Deutsch!

Es ist zu bedauern, dass Kekulé nicht zugleich mittheilt, wie er sich jenen Act des Aufrichtens eines doppelt gebundenen Sauerstoffatoms denkt in dem Augenblicke, wo dieses die eine Fessel abstreift; etwa wie das Aufrichten eines durch zwei Ketten im Käfig niedergehaltenen Tigers im Augenblicke, wo er sich von der kürzeren Seitenkette losmacht? — Das ist auch Kettentheorie!

Wir verdanken Kekulé bereits die Lehre von der Bewegung der Atome im Molekül, jetzt lernen wir von ihm auch noch, unter welchen Umständen diese Bewegung in einen Aufstand der Atome ausarten kann!

26.

Nachdem Wislicenus in seinem Lehrbuche der anorganischen Chemie, S. 55, 72 ff., den „**Atmosphärsauerstoff**“ als eine besondere Art Sauerstoff eingeführt hat, ist unsere Wissenschaft von Herrn von Gerichten durch die Entdeckung einer neuen Modification des Sauerstoffs bereichert worden, nämlich durch die des „**Brückensauerstoffs**“. — Von Gerichten sagt in seiner Abhandlung: „Zur Kenntniss des Cotarnins“, Annalen der Chemie, Bd. 210, S. 103:

„Im Dibromapophyllin ist demnach ein „Brückensauer-„stoff“ (warum nicht lieber gleich ein „Ketten-Brücken-sauerstoff“? H. K.) enthalten, und ergiebt sich nun die „Frage etc.“

Die Chemie ist für solche Scherze doch eine zu ernste Wissenschaft.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1881.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge.

Band **23** und **24**.

Sachregister.

A.

Aethane, über die vermeintlichen isomeren Ae. (J. Thomsen) **23**, 163.

Aethylenphenylorthonitrophenyläther (A. Weddige) **24**, 245.

Aethylidenurethan (W. Schmid) **24**, 124.

Aethylmorphin (E. Grimaux) **24**, 448.

Affinitätsbestimmungen, chemische A. (W. Ostwald) dritte Abhandlung **23**, 209; vierte Abhandlung das. S. 517; fünfte Abhandlung **24**, 486.

Alkohole, Bestimmung d. Reactionswerthes der Componenten der A. und Säuren (N. Menschutkin) **24**, 49.

Allyldiäthylcarbinol, Oxydation des A. (A. Schirokoff) **23**, 201.

Allyldiisopropylcarbinol, über A. etc. (W. Lebedinsky) **23**, 22.

Allyldimethylcarbinol, Oxydation des A. (A. Schirokoff) **23**, 205.

Allylmethylpropylcarbinol, über A. (A. Semljanitzin) **23**, 263.

Ambrosiusbrunnquelle, chemische Untersuchung der A. zu Marienbad (F. Gintl) **24**, 25.

Ameisensäurehydrat, thermische u. volumetrische Untersuchung des A. (O. Pettersson) **24**, 293.

Amidodibromphenol aus P-Diazophenol (C. Böhmer) **24**, 469.

Amidophenol, viertes A. (F. Fittica) **24**, 12.

Anthracen, über die Bildung von A. aus Anthrachinon (H. v. Perger) **23**, 137.

Anthrachinon, über die Bildung von Dihydroanthranol und Anthracen aus A. (H. v. Perger) **23**, 137.

Ausdehnung, Methode zur Bestimmung der A. der Körper beim Erwärmen und Schmelzen (O. Pettersson) **24**, 164.

B.

Bemerkungen, B. zu Lossen's Abhandlung: „Ueber die Vertheilung der Atome in der Molekel“ (H. Kolbe) **23**, 489.

Benzol, B. und Dipropargyl bezügl.

ihrer Bildungswärmen (J. Thomsen) **23**, 157.
Berichtigungen **24**, 425, 536.
Bildungswärme, Bestätigung der Theorie bezüglich der B. des Benzols und des Dipropargyls (J. Thomsen) **23**, 157.
Blumenlese, B. modern-chemischer Aussprüche (mitgetheilt von H. Kolbe) **23**, 444, 550; **24**, 46, 92, 184, 340, 520.
Bromäthylen-paranitrophenyläther (A. Weddige) **24**, 254; -metanitrophenyläther **24**, 255; -phenyläther **24**, 242; -orthonitrophenyläther **24**, 246.

C.

Cerebrin, über C. (E. Parcus) **24**, 328.
Chlorkalk, Einwirkung von C. auf Aethylalkohol (A. Goldberg) **24**, 97; auf Isoamylalkohol **24**, 116; auf Methylalkohol **24**, 115.
Chloropurpureochromchlorid, über die Darstellung des C. (O. T. Christensen) **23**, 54.
Chromammoniakverbindungen, Beiträge zur Chemie der C. (O. T. Christensen) **23**, 26 u. 54; **24**, 74.
Chromoxydsalze, über den Wasserverlust einiger C. (D. van Cleef) **23**, 69.
Chromoxydsalzlösungen, über die Farbenveränderungen der C. (D. van Cleef) **23**, 58.
Codeïn, Darstellung des C. aus Morphin (E. Grimaux) **24**, 448.
Conglutin, Einwirkung von Salzlösungen auf C. (H. Ritthausen) **24**, 221.
Convicin, über C. (H. Ritthausen) **24**, 218.

D.

β-Diäthyläthylenmilchsäure, über β-D. (A. Schirokoff) **23**, 196.
Diäthylessigsäure, über die Calcium- und Bariumsalze der D. und Methylpropylessigsäure (A. Saytzeff) **23**, 288.
Diallyl, zur Constitution des D. (B. Sorokin) **23**, 1.
Diallyl, Oxydation des D. (B. Sorokin) **23**, 5.
Diallylcarbinol, Oxydation des D. (A. Schirokoff) **23**, 207.
Diallylcarbinol, über den Methyl- und Aethyläther des D. (K. Rjabinin) **23**, 269.
Diallylmethylcarbinol, Oxydation des D. zu β-Methyloxyglutarsäure (B. Sorokin) **23**, 276.
Diazodibromphenol, über P-D. (C. Böhmer) **24**, 453; Salze des D. S. 458; über O-D. S. 460; Reduction des P-D. S. 469.
Diazophenol, Salze des P-D. (C. Böhmer) **24**, 450.
Diazophenole, zur Kenntniss der D. (C. Böhmer) **24**, 449.
Dibromorthoamidophenetol, über D. (R. Möhlau u. P. Oehmichen) **24**, 479.
Dibromphenetol (R. Möhlau und P. Oehmichen) **24**, 483.
Dihydroanthranol, über die Bildung von D. aus Anthrachinon (H. v. Perger) **23**, 137.
Diisopropyläthylenmilchsäure, über die aus dem Allyldiisopropylcarbinol sich bildende D. (W. Lebedinsky) **23**, 25.
Dioxyacetophenon (M. Nencki u. N. Sieber) **23**, 147.
Dioxydhydrate, die Verbindungen einiger fester D. mit Säuren, Salzen und Alkalien (J. M. v. Bemmelen) **23**, 324 u. 379.
Dipropargyl, Benzol und D. bezügl. ihrer Bildungswärmen (J. Thomsen) **23**, 157.
β-Dipropyläthylenmilchsäure, über β-D. (A. Schirokoff) **23**, 196.
Divicin (H. Ritthausen) **24**, 212.
Doctordissertationen, zwei gefälschte D. (zur öffentlich. Kenntniss gebracht von H. Kolbe u. E. v. Meyer) **23**, 552.

E.

Eiweiss, über ein krystallinisches E. der Kürbissamen (G. Grübler) **23**, 97.
Eiweisskörper, krystallinische E. aus verschiedenen Oelsamen (H. Ritthausen) **23**, 481; über die E. der Oelsamen etc. (H. Ritt-

hausen) 24, 257; aus Haselnüssen das. S. 257; aus Wallnüssen S. 262; aus Candlnuts S. 265; aus Rettigsamen S. 272.
Enkephalin (E. Parcus) 24, 337.
Essigsäurehydrat, thermische und volumetrische Untersuchung des E. (O. Pettersson) 24, 293.

F.

Fette, quantitative Bestimmung von freien Säuren in F. (F. Stohmann) 24, 506; Gehalt der F. an freien Fettsäuren (v. Rechenberg) 24, 512.
Fettsäuren, Verbindungen der ein- und zweibasischen F. mit Phenolen (M. Nencki u. N. Sieber, W. Schmid) 23, 147. 537, 546.

G.

Gallensäuren, eine Modification der Pettenkofer'schen Reaction auf G. (E. Drechsel) 24, 45.
Gase, Apparat zum Auffangen und Messen von G. (R. Schmitt) 24, 444.
Gehirn, zur Kenntniss der Fäulnissprodukte des G. (Fl. Stöckly) 24, 17.
Gehirnstoffe, über einige neue G. (E. Parcus) 24, 310.
Glycocollsilber, Einwirkung von Benzoylchlorid auf G. (Th. Curtius) 24, 239.
Grünsteine, Untersuchungen über die G. (Th. Petersen) 23, 402.
Guanin, über krystallisirtes G. (E. Drechsel) 24, 44.

H.

Harnsäure, Zersetzung der H. durch Alkalien bei Bruttemperatur (M. Nencki u. N. Sieber) 24, 503.
Hemipinsäure, Einwirkung v. Fünffach-Chlorphosphor auf H. (O. Prinz) 24, 370.
Hippursäure, H. aus Glycocoll (Th. Curtius) 24, 239.
Homocerebrin, über H. (E. Parcus) 24, 333.

I.

Imidodiäthylenphenyläther (A. Weddige) 24, 243; Derivate S. 248.
Isoäpfelsäure, über I. (M. Schmöger) 24, 38.
Isopropylessigsäure, I. aus Oxyvaleriansäure (A. Schirokoff) 23, 286.

K.

Kobaltammoniakverbindungen, Beiträge zur Chemie der K. (S. M. Jörgensen) 23, 227.
Komensäure, über die K. (J. Reibstein) 24, 276; Abkömmlinge der K. S. 277 ff.; Nitrokomensäure S. 279; Amidokomensäure S. 281; Komenamid S. 282; Komenaminsäure S. 283; Oxykomensäure S. 286; Oxykomenaminsäure S. 290.
Kürbissamen, über ein krystallinisches Eiweiss der K. (G. Grübler) 23, 97.

L.

Legumin, Einwirkung von Salzlösungen auf L. (H. Ritthausen) 24, 224.

M.

Mekonsäuregruppe, die Verbindungen der M. (H. Ost) 23, 439.
Melaphyr, zur Kenntniss des M. (Th. Petersen) 23, 402.
β-Methoxylglutarsäure, über β-M. (K. Rjabinin) 23, 273.
β-Methyloxyglutarsäure, über die Bildung von β-M. aus Diallylmethylcarbinol (B. Sorokin) 23, 276.
β-Methylpropyläthylenmilchsäure (A. Semljanitzin) 23, 267.
Methylpropylessigsäure, über die Calcium- und Bariumsalze der Diäthyl- und M. (A. Saytzeff) 23, 288.
Monitum (H. Kolbe) 23, 208; Erwiderung auf ein M. (F. Beilstein) 23, 352.
Monochlorthymochinonchlorimid u. sein Verhalten gegen Salzsäure (M. Andresen) 23, 186.

Mononitrophenole, über zwei neue M. (F. Fittica) 24, 1.
Morphin, Umwandlung des M. in Codeïn (E. Grimaux) 24, 448.
Mykoproteïn, zur Kenntniss des M. (F. Schaffer) 23, 302.
Myronsäure, über M. in den Samen von Brassica napus und rapa (H. Ritthausen) 24, 273.

N.

Nitratopurpureokobaltsalze (S. M. Jörgensen) 23, 227.
Nitrohemipinsäure (O. Prinz) 24, 359.
Nitrophenol, viertes N. (F. Fittica) 24, 5; fünftes N. S. 13.

O.

Opiansäure, zur Kenntniss der O. (O. Prinz) 24, 353; Derivate der O. S. 357 ff.; Nitroopiansäure S. 357; Azoopiansäure S. 362; Chloropiansäure S. 367; Methylnoropiansäure S. 368; Opiansäurechlorid S. 371.
Oxyäthylenamidophenyläther (A. Weddige) 24, 251.
Oxydationen, zur Geschichte der O. im Thierkörper (M. Nencki) 23, 87.

P.

Paramidophenol, Ueberführung des P. in Tri- und Tetrachlorchinon, sowie in Trichloramidophenol und Trichlorchinonchlorimid (R. Schmitt u. Andresen) 23, 435.
Paramidothymol, Umwandlung des salzsauren P. in Thymochinonchlorimid (M. Andresen) 23, 169.
Phenolbromphenyläther (C. Böhmer) 24, 473.
Phenole, Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit P. (M. Nencki u. N. Sieber, W. Schmid) 23, 147, 537, 546.
Phloron, über P. (E. Carstanjen) 23, 421.
Physikalische Chemie, Methoden und Untersuchungen der ph. Ch. (O. Pettersson) 24, 129 u. 293.
Polythionsäure, zur Kenntniss der in der Wackenroder'schen Lösung enthaltenen P. (Th. Curtius) 24, 225.
Pyromekonsäure, Derivate der P. (H. Ost) 23, 441.

R.

Resocyanin, über R. (M. Wittenberg) 24, 126.
Resorcin, Einwirkung von Schwefelsäure auf Citronensäure und R. (M. Wittenberg) 24, 125.
Roseochromsalze, über R. (O. T. Christensen) 23, 27 ff.

S.

Säuren, Bestimmung des Reactionswerthes der Componenten der Alkohole und S. (N. Menschutkin) 24, 49.
Salicylsaures Kali, Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales und basisches s. K. (R. Richter) 23, 349.
Salicylsaures Natron, Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales und basisches s. N. (R. Richter) 23, 349.
Schimmelpilze, Beiträge zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der S. (N. Sieber) 23, 412.
Schmelzwärme, Bestimmung der latenten S. der Körper (O. Pettersson) 24, 151; S. des Phosphors S. 156; S. aromatischer Körper S. 158.
Schwefelarsen, über das Verhalten des Jods zum S. bei höherer Temperatur (R. Schneider) 23, 486.
Specifische Wärme, Bestimmung der sp. W. von Flüssigkeiten (O. Pettersson) 24, 131; sp. W. des Quecksilbers S. 135; Veränderlichkeit der sp. W. des Quecksilbers mit der Temperatur S. 144.
Stickstoffbestimmung, Apparat zur St. (R. Schmitt) 24, 444.
Succinylfluorescein (M. Nencki u. N. Sieber) 23, 153.
Sulfurylchlorid, Darstellung von S. (H. Schulze) vorläuf. Mittheil. 23, 351; ausführlich 24, 168.

T.

Tetrachlorchinon aus Para-Amidophenol (R. Schmitt u. M. Andresen) **23**, 436.
Theoretische Chemie, Meine Betheiligung an der Entwickelung der th. Ch. (H. Kolbe) **23**, 305, 353, 497; **24**, 374.
Thymochinonchlorimid, über T. und seine Umsetzungen (M. Andresen) **23**, 167; Verhalten des T. gegen Salzsäure S. 175; gegen Bromwasserstoff S. 181; gegen Alkohol S. 189; gegen Zinn und Salzsäure S. 194.
Traubenzucker, Zersetzung des T. durch Alkalien bei der Bruttemperatur (M. Nencki u. N. Sieber) **24**, 498.
Tribromamidophenetol, über T. (R. Möhlau u. P. Oehmichen) **24**, 480.
Tribromphenetol (R. Möhlau und P. Oehmichen) **24**, 484.
Trichloramidophenol, aus Paramidophenol (R. Schmitt u. M. Andresen) **23**, 438.
Trichlorchinon aus Paramidophenol (R. Schmitt u. M. Andresen) **23**, 437.
Trichlorchinonchlorimid, über T. (R. Schmitt u. M. Andresen) **24**, 426; Darstellung aus Trichloramidophenol S. 429; Einwirkung aromatischer Amine auf T. S. 430; Trichlorchinondimethylanilenimid S. 436; T. aus Paramidophenol **23**, 438.
Trimethylsulfinsalze, zur Kenntniss der T. (Crum-Brown und A. Blaikie) **23**, 395.

U.

Urethan, zur Kenntniss des U. (W. Schmid) **24**, 120.

V.

Vicin, über V. (H. Ritthausen) **24**, 202; Salze des V. S. 208; Zersetzungen des V. **24**, 209.

W.

Weinöl, Beiträge zur Kenntniss des W. (E. Hartwig) **23**, 449.
Wismuth, über den Silbergehalt des käuflichen W. und über einige damit zusammenhängende Erscheinungen (R. Schneider) **23**, 75; über das Verhalten des silberhaltigen W. beim Umkrystallisiren (Cl. Winkler) **23**, 298.

X.

Xanthochromverbindungen, über X. (O. T. Christensen) **24**, 74.
Xylochinon, über X. (E. Carstanjen) **23**, 421; Derivate des X. **23**, 430.

Z.

Zink, Verfahren der elektrolytischen Bestimmung des Z. (H. Reinhardt u. R. Ihle) **24**, 193.

Autorenregister.

A.

Andresen, M., über Thymochinonchlorimid und seine Umsetzungen **23**, 167.
— und R. Schmitt s. Schmitt und Andresen.

B.

Beilstein, F., Erwiderung auf ein Monitum **23**, 352.
van Bemmelen, J. M., die Verbindungen einiger fester Dioxydhydrate mit Säuren, Salzen und Alkalien **23**, 324 u. 379.
Blaikie, A. und Crum-Brown s. Crum-Brown u. Blaikie.
Böhmer, C., Beitrag zur Kenntniss der Diazophenole **24**, 449.

C.

Carstanjen, E., über Phloron und Xylochinon **23**, 421.
Christensen, O. J., Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen **23**, 26.
—, über die Darstellung des Chloropurpureochromchlorids **23**, 54.
—, Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen: III. Xanthochromverbindgn. **24**, 74.
van Cleef, G. D., über die Farbenveränderungen der Chromoxydsalzlösungen **23**, 58.
—, über den Wasserverlust einiger Chromoxydsalze **23**, 69.
Crum-Brown, A. und A. Blaikie, zur Kenntniss der Trimethylsulfinsalze **23**, 395.
Curtius, Th., ein Beitrag zur Kenntniss der in der Wackenroder'schen Lösung enthaltenen Polythionsäure **24**, 225.
—, über die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber (vorläuf. Mittheilung) **24**, 239.

D.

Drechsel, E., Notizen **24**, 44.

F.

Fittica, F., über zwei neue Mononitrophenole **24**, 1.

G.

Gintl, W. F., chemische Untersuchung der Ambrosiusbrunnquelle zu Marienbad in Böhmen **24**, 25.
Goldberg, A., über die Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohole **24**, 97.
Grimaux, E., Umwandlung des Morphins in Codeïn und analoge Verbindungen **24**, 448.
Grübler, G., über ein krystallinisches Eiweiss der Kürbissamen **23**, 97.

H.

Hartwig, E. C., Beiträge zur Kenntniss des Weinöls **23**, 449.

I.

Ihle, R. und H. Reinhardt s. Reinhardt und Ihle.

J.

Jörgensen, S. M., Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen: III. Ueber die Nitratopurpureokobaltsalze **23**, 227.

K.

Kolbe, H., Monitum **23**, 208.
—, Meine Betheiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie I. **23**, 305; II. **23**, 353; III. **23**, 497; IV. **24**, 374.

Kolbe, H., Blumenlese modernchemischer Aussprüche **23**, 444, 550; **24**, 46, 92, 184, 340, 520.
—, Bemerkungen zu Lossen's Abhandlung „Ueber die Vertheilung der Atome in der Molekel" **23**, 489.

L.

Lebedinsky, W., über Allyldiisopropylcarbinol und die aus demselben sich bildende β-Diisopropyläthylenmilchsäure **23**, 22.

M.

Menschutkin, N., Versuch einer Bestimmung des Reactionswerthes der Componenten der Alkohole und Säuren **24**, 49.
Möhlau, R. und P. Oehmichen, über Dibrom- und Tribrom-Orthoamidophenetol und einige Derivate derselben **24**, 476.

N.

Nencki, M., zur Geschichte der Oxydationen im Thierkörper **23**, 87.
— und N. Sieber, über die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen 1. Mittheilung **23**, 147; 2. Mittheilung **23**, 537.
— und W. Schmid, über die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen. 3. Mittheilung **23**, 546.
— und N. Sieber, über die Zersetzung des Traubenzuckers und der Harnsäure durch Alkalien bei der Bruttemperatur **24**, 498.

O.

Oehmichen, P. und R. Möhlau, s. Möhlau und Oehmichen.
Ost, H., die Verbindungen der Mekonsäuregruppe **23**, 439.
Ostwald, W., chemische Affinitätsbestimmungen; dritte Abhandlung **23**, 209; vierte Abhandlung **23**, 517; fünfte Abhandlung **24**, 488.

P.

Parcus, E., über einige neue Gehirnstoffe **24**, 310.
v. Perger, H., über die Bildung von Dihydroanthranol und Anthracen aus Anthrachinon **23**, 137.
Petersen, Th., Untersuchungen über die Grünsteine: III. Zur Kenntniss des Melaphyrs **23**, 402.
Pettersson, O., Methoden und Untersuchungen der physikalischen Chemie **24**, 129 u. 293.
Prinz, O., zur Kenntniss der Opiansäure **24**, 353.

R.

von Rechenberg, C., über den Gehalt der thierischen und pflanzlichen Fette an freien Fettsäuren **24**, 512.
Reibstein, T., über die Komensäure **24**, 276.
Reinhardt, H. und R. Ihle, ein neues Verfahren der elektrolytischen Bestimmung des Zinks **24**, 193.
Richter, R., Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales und basisches salicylsaures Natron und Kali (vorläuf. Mitth.) **23**, 349.
Rjabinin, K., über den Methyl- und Aethyläther des Diallylcarbinols und über die aus dem ersten sich bildende β-Methoxylglutarsäure **23**, 269.
Ritthausen, H., krystallinische Eiweisskörper aus verschiedenen Oelsamen **23**, 481.
—, über Vicin und eine zweite stickstoffreiche Substanz der Wickensamen, Convicin **24**, 202.
—, über die Einwirkung von Salzlösungen auf Conglutin und Legumin **24**, 221.
—, über die Eiweisskörper von Oelsamen **24**, 257.
—, über Verbreitung der Myronsäure in den Samen von Brassica napus und rapa **24**, 273.

S.

Saytzeff, Al., Untersuchungen aus dem Laboratorium zu Kasan **23**, 1, 196, 263.

Saytzeff, Al., neue Studien über die Calcium- und Bariumsalze der Diäthyl- und Methylpropylessigsäure **23**, 288.
Schaffer, F., zur Kenntniss des Mykoproteïns **23**, 302.
Schirokoff, A., über die β-Dipropyl- und β-Diäthyläthylenmilchsäure und über die Oxydation des Allyldimethylcarbinols und Diallylcarbinols mit übermangansaurem Kali **23**, 196.
—, über die Umwandlung der aus dem Allyldimethylcarbinol erhaltenen Oxyvaleriansäure in Isopropylessigsäure und über die β-Isodipropylessigsäure **23**, 283.
Schmid, W., zur Kenntniss des Urethans **24**, 120.
— und M. Nencki, s. Nencki und Schmid.
Schmitt, R. und M. Andresen, Ueberführung des Paramidophenols in Tri- und Tetrachlorchinon, sowie in Trichloramidophenol und Trichlorchinonchlorimid **23**, 435;
— —, Trichlorchinonchlorimid und seine Umsetzungen **24**, 426.
—, Apparat zum Auffangen und Messen von Gasen, speciell von Stickstoff bei dessen directer Bestimmung **24**, 444.
Schmoeger, M., über Isoäpfelsäure **24**, 38.
Schneider, R., über den Silbergehalt des käuflichen Wismuths und über einige damit zusammenhängende Erscheinungen **23**, 75.
—, über das Verhalten des Jods zum Schwefelarsen bei höherer Temperatur **23**, 486.
Schulze, H., Darstellung von Sulfurylchlorid (vorläuf. Mittheilung) **23**, 351.
—, Darstellung von Sulfurylchlorid (ein Beitrag zur Lehre von der Katalyse) **24**, 168.
Semljanitzin, Al., über Allylmethylpropylcarbinol und die aus demselben sich bildende β-Methylpropyläthylenmilchsäure **23**, 263.
Sieber, N., Beiträge zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der Schimmelpilze **23**, 412.
— und M. Nencki, s. Nencki und Sieber.
Sorokin, B., zur Constitution des Diallyls **23**, 1.
—, über die Bildung von β-Methyloxyglutarsäure aus Diallylmethylcarbinol **23**, 276.
Stöckly, F., zur Kenntniss der Fäulnissprodukte des Gehirns **24**, 17.
Stohmann, F., über die quantitative Bestimmung von freien Säuren in pflanzlichen und thierischen Fetten **24**, 506.

T.

Thomsen, J., Benzol und Dipropargyl; Bestätigung der Theorie bezügl. der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe **23**, 157.
—, über die vermeintlichen isomeren Aethane **23**, 163.

W.

Weddige, A., über Aethylenäther des Phenols und der Nitrophenole **24**, 241.
Winkler, Cl., über das Verhalten des silberhaltigen Wismuths beim Umkrystallisiren **23**, 298.
Wittenberg, M., über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Citronensäure und Resorcin **24**, 125.

Berichtigungen.

Bd. **23**, S. 159. In den Gleichungen Zeile 17 und 18 v. o. ist statt $d + co$, resp. $d + 2.co$ zu lesen: co und $2.co$.

S. 162 Zeile 15 v. o. ist statt der Formel: $\begin{matrix} CH_2—CH—CH \\ CH_2—CH—CH \end{matrix}$ die Formel:

$$\begin{matrix} CH_2—C—CH \\ | \\ CH_2—C—CH \end{matrix}$$

zu setzen.

Bd. **24**, S. 449 ist Zeile 5, 7 und 15 v. u., sowie Note 1) statt v. Heiden zu lesen: v. Heyden.

Fig. 1.

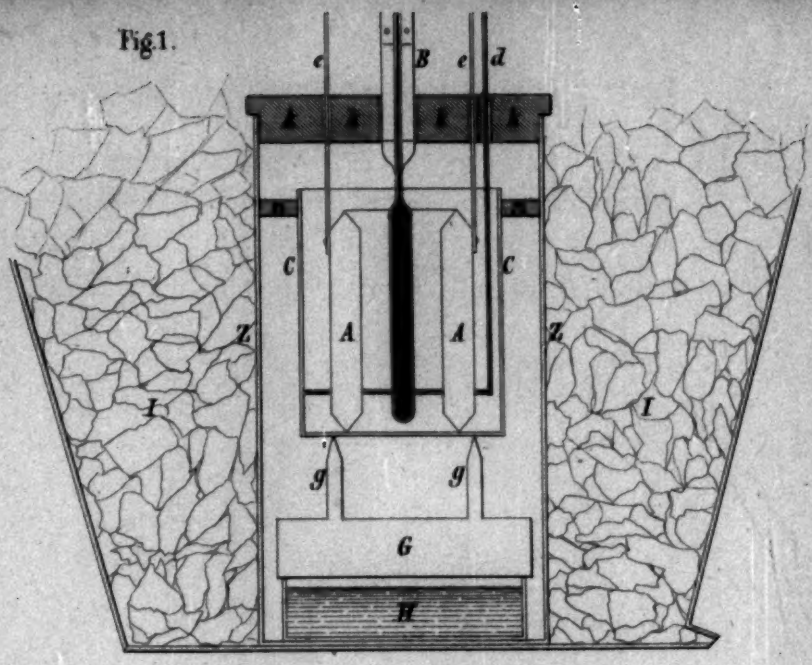
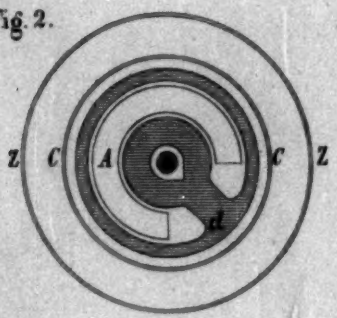


Fig. 2.



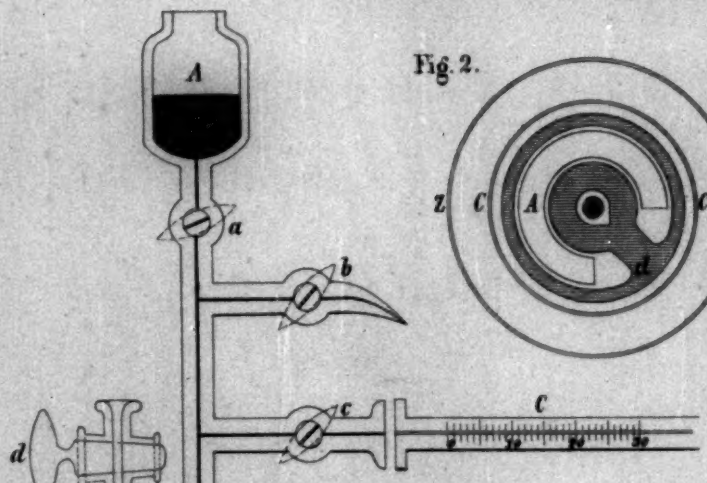


Fig. 4.

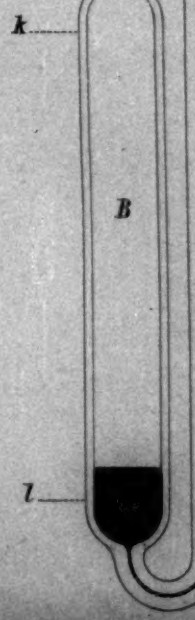
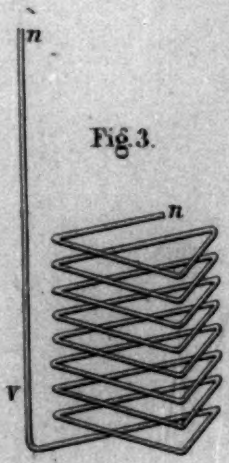
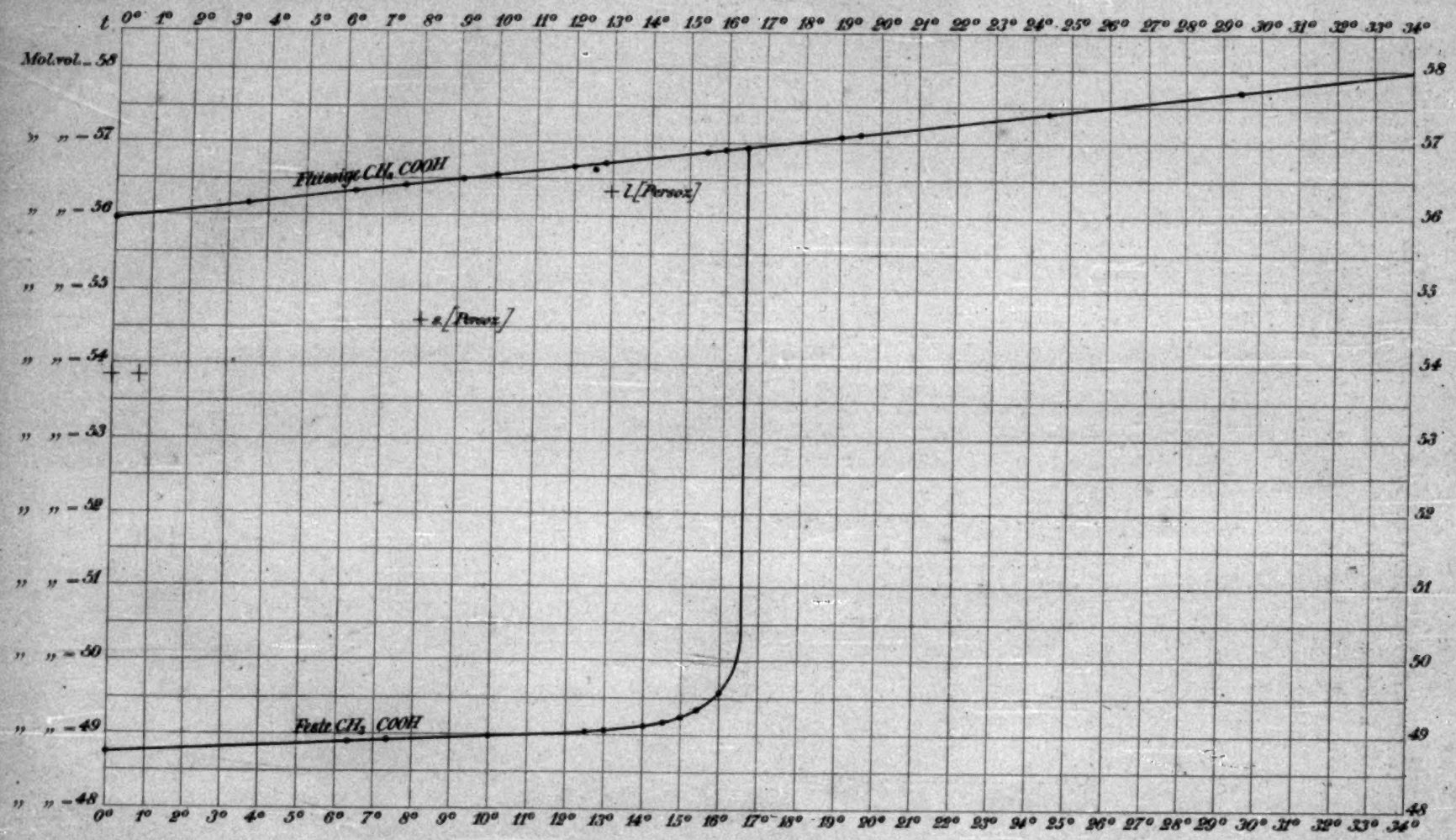


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 3.




t
Mol.vol. – 58
" " – 57
" " – 56
" " – 55
" " – 54
" " – 53
" " – 52
" " – 51
" " – 50
" " – 49
" " – 48
Flüssige CH_3COOH
+ l [Persoz]
+ s [Persoz]
Feste CH_3COOH